

УДК 544.145:544.012:547.81

СПЕЦИФИЧНОСТЬ МЕЖИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАК ФАКТОР ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИИ «МЯГКИХ» АНИОНОВ 2(4)-ОКТИЛАМИНОПИРИДИНАМИ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

© 2024 г. Л.С. Агеева^{а,*}, Н.А. Борщ^а, Н.В. Кувардин^а, И.В. Егельский^а

^а Юго-Западный государственный университет, Курск, 305040, Россия

*e-mail: millfi@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.06.2023

После доработки 02.08.2023

Принята к публикации 09.08.2023

На основании результатов исследования солей 2(4)-октиламинопиридинов (2(4)-ОАП) физическими методами и их распределения в двухфазной системе вода — хлороформ обсуждается специфичность межиионного взаимодействия в ассоциатах с неорганическими анионами. Перераспределение электронной плотности в ароматическом катионе в зависимости от природы аниона связывается с наблюдаемыми нарушениями обменно-экстракционного ряда анионов и избирательностью экстракции «мягких» (по Пирсону) анионов 2(4)-ОАП из водных сред.

Ключевые слова: ароматические амины, 2(4)-октиламинопиридины, экстракция анионов аминами, межиионное взаимодействие в ассоциатах с органическим катионом, обменно-экстракционный ряд анионов.

DOI: 10.31857/S0044453724020064, EDN: RDOQQB

ВВЕДЕНИЕ

Ароматические амины (АА) как перспективные экстрагенты по сравнению с алифатическими аминами и четвертично-аммониевыми основаниями (ЧАО) обладают рядом новых и интересных свойств [1]. Специфика АА как потенциально координационноактивных реагентов обсуждалась ранее [2]. Недостаточно изучены закономерности анионообменной экстракции АА. Полученные результаты исследования экстрагента 2-ОАП показали [3, 4], что в этом случае нарушаются закономерности, характерные для экстракции анионов алифатическими аминами и ЧАО [5–7]. Другие процессы с участием ароматических катионов демонстрируют эмерджентные свойства [8, 9]. В этой связи представляло интерес исследовать специфику межиионного взаимодействия, оказывающую влияние на избирательность экстракции «мягких» (по Пирсону) анионов ароматическими аминами на примере 2(4)-ОАП, все шире используемых для экстракционного выделения и разделения

платиновых и других редких металлов, включая иридий и родий, из водных растворов сложного состава [10, 11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование. Использованы следующие реактивы: 4-аминопиридин (98 %, Acros Organics); амид натрия (99 %, Acros Organics); октил йодистый (98 %, Acros Organics); диоксан («ч.д.а.»); хлороформ («х.ч.»); этиловый спирт (ректификат); гексан («ч.»); изопропиловый спирт («х.ч.»); уксусная кислота («х.ч.»); хлористоводородная кислота («х.ч.»); бромистоводородная кислота («х.ч.»); йодистоводородная кислота («х.ч.»); хлорная кислота («ч.д.а.»); гидрооксид калия («ч.д.а.»); бидистиллированная вода H₂O, полученная перегонкой на лабораторном дистилляторе.

Соли KX «х.ч.» (X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻), NH₄SCN, NaClO₄ «х.ч.» перед приготовлением растворов сушили в вакууме при 60–70 °С.

2-ОАП и 4-ОАП синтезировали соответственно по методике [12] и [13]. Галогениды 2(4)-ОАП и ассоциат $(2\text{-ОАП})^+[\text{GaCl}_4]$ готовили встряхиванием 0.2 моль/л раствора 2(4)-ОАП в хлороформе соответственно, с концентрированными растворами галогеноводородных кислот и 2 моль/л раствором галлия (III) в 6 моль/л HCl до насыщения органической фазы. Из экстракта испаряли хлороформ, а остаток сушили от растворителя в вакууме.

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 ± 2 °C с использованием потенциометра «Мультитест 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 тетраметилсилианом в качестве внутреннего стандарта.

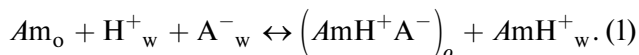
ЭСХА-спектры регистрировали на спектрометре Riber SIA-200.

Экстракция. 2(4)-ОАП — органические основания. Распределение 2(4)-ОАП в двухфазной системе вода (HCl) — хлороформ исследовано в [14], 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 на себя внимание низкая сверхстехиометрическая экстракция HCl 2-ОАП (около

30 % из 12 моль/л HCl), 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.

Процесс распределения амина между фазами можно описать следующим уравнением:



Экстракцию однозарядных анионов 0.1 моль/л 2-АП в хлороформе изучали при 25 ± 2 °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 КХ ($X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, SCN^-, ClO_4^-$) и 0.3 моль/л H_3PO_4 . Фазы разделяли центрифугированием. 2-АП практически весь переходит в водную фазу, где протонируется, а ассоциат AmH^+A^- переходит в органическую фазу. Концентрацию протонированного амина в органической фазе после экстракции находили спектрофотометрически при длине волны 300 нм по градуировочному графику

$$C_{AmH^+_o} = (19.2A + 0.16) \times 10^{-5} \quad (R = 0.999), \text{ моль/л,}$$

где A — оптическая плотность экстракта. 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 1×10^{-4} моль/л 4-ОАП в хлороформе изучали при 25 ± 2 °C, длительности контакта фаз 30

Таблица 1. Константы распределения солей 2-АП (25 ± 2 °C, $\mu \approx 2$) и 4-ОАП (25 ± 2 °C, $\mu \approx 0.12$) между хлороформом и водой и термодинамические характеристики гидратации анионов в бесконечно разбавленных растворах при 298 К [15]

Анион, X^-	$\lg K_{AmH^+X^-}$		$-\Delta H_h$, ккал/ моль	$-\Delta S_h$, ккал/ (моль град)	$-\Delta G_h$, ккал/ моль	R , Å°
	2-АП	4-ОАП				
I^-	-2.32 ± 0.05	3.84 ± 0.04	67	8.05	64	-
SCN^-	-2.74 ± 0.06	3.65 ± 0.03	74	20*	68	1.95
ClO_4^-	-3.13 ± 0.10	3.63 ± 0.04	54	13.30	50	2.36
Br^-	-3.24 ± 0.05	3.12 ± 0.03	76	13.42	72	-
NO_3^-	-3.27 ± 0.04	2.99 ± 0.02	74	16.90	69	1.89
Cl^-	-3.31 ± 0.07	2.48 ± 0.02	84	17.10	79	-
F^-	-3.35 ± 0.09	1.63 ± 0.01	116	30.70	107	-

*Рассчитано по корреляционной зависимости $\Delta S_h = f(R, A^\circ)$, где R – радиус многоатомных ионов в воде [15].

мин, равном соотношении водной и органической фаз и одинаковой ионной силе, создаваемой 1×10^{-3} моль/л KX ($X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, SCN^-, ClO_4^-$) и 1×10^{-2} моль/л H_3PO_4 . Фазы разделяли центрифугированием. Концентрацию протонированного амина уже в водной фазе после экстракции находили спектрофотометрически при длине волны 270 нм по градуировочному графику

$$C_{AmH^+} = (0.178A + 0.052) \times 10^{-5} (R = 1), \text{ моль/л,}$$

где A – оптическая плотность экстракта. В качестве стандартного раствора использовали 1×10^{-4} М раствор 4-ОАП в 0.01 М фосфорной кислоте. Раствором сравнения служил хлороформ, предварительно приведенный в контакт (30 мин) с раствором водной фазы такого же состава, что и в опытах по распределению. Выбор исходных концентраций амина, солей и фосфорной кислоты обусловлен условиями спектрофотометрического определения протонированного амина в водной или органической фазе.

Константы распределения солей 2-АПН⁺А⁻ рассчитывали по уравнению:

$$K_{AmH^+X^-} = \frac{[AmH^+X^-]_o}{[AmH^+]_w [X^-]_w} = \frac{C_{AmH^+}_o}{(C_{Am}^o - C_{AmH^+}_o)(C_{KX}^o - C_{AmH^+}_o)} \quad (2)$$

принимая во внимание, что практически весь 2-АП находится в катионной форме, а в органической фазе присутствует только соль AmH^+X^- (экстракцией фосфат-ионов, как показал постановочный эксперимент, можно пренебречь). Здесь C_{Am}^o (0.1 моль/л) и $C_{AmH^+}_o$ – концентрация 2-АП в органической фазе, соответственно, до и после экстракции; C_{KX}^o (0.2 моль/л) – концентрация соответствующей соли в водной фазе до экстракции.

Константы распределения солей 4-ОАП рассчитывали по результатам спектрофотометрического определения концентрации протонированного амина в водной фазе:

$$K_{AmH^+X^-} = \frac{[AmH^+X^-]_o}{[AmH^+]_w [X^-]_w} = \frac{(C_{Am}^o - C_{AmH^+}_w)}{C_{AmH^+}_w (C_{KX}^o - C_{Am}^o + C_{AmH^+}_w)} \quad (3)$$

Здесь C_{Am}^o (1×10^{-4} моль/л) и $C_{AmH^+}_w$ – концентрация 4-ОАП в органической и водной фазе соответственно, до и после экстракции; C_{KX}^o (1×10^{-3} моль/л) – концентрация соответствующей соли в водной фазе до экстракции.

Результаты определения констант, как средние из 10 опытов, приведены в табл. 1. Обменно-экстракционный ряд при экстракции однозарядных анионов с помощью 2(4)-ОАП имеет вид:

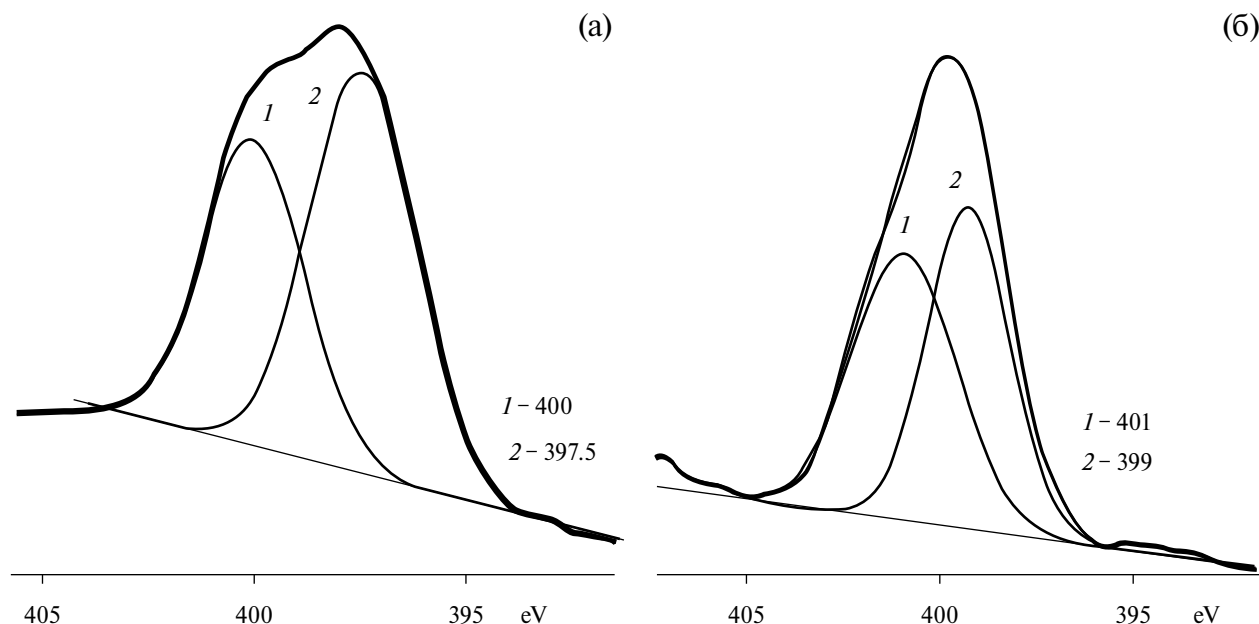
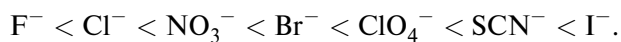


Рис. 1. Разложение энергетического профиля N_{1s} уровня на индивидуальные составляющие для гетероциклического и аминного азота: а – 4-ОАП, б – 4-ОАП·HCl.



Спектроскопия. В качестве модели экстрагируемых соединений для исследования физическими методами использовали синтезированные галогениды 2(4)-ОАП, а также ассоциат (2-ОАПН⁺)[GaCl₄]⁻. 2(4)-ОАП и синтезированные соединения исследовали методами ИК-, ПМР- и ЭСХА-спектроскопии.

Энергия связи N_{1s} (эВ) для 2(4)-ОАП и их хлоридов приведена ниже:

	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

Максимумы энергетического профиля отдельно для гетероциклического и аминного азота находили разложением суммарной кривой на индивидуальные составляющие так, как это показано на рис. 1. В случае 2-ОАП N_{1s} уровень вырожден (максимумы совпадают); при протонировании вырождение снимается. Найденные значения N_{1s} уровня использовали для определения эффективного заряда на атомах азота по методике [4, 16].

В табл. 2 приведены частоты и их отнесение в ИК-спектрах 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 2(4)-ОАП в области 2600–2800 см⁻¹ появляется широкая и интенсивная «аммонийная» полоса ($\frac{1}{2}\nu_{NH^+}$). В спектре других галогенидов и ассоциата (2-ОАПН⁺)[GaCl₄]⁻ эта полоса смещается в область более высоких частот и накладывается на полосы колебаний ν_{CH} и ν_{NH} (2840–3050 см⁻¹). Полоса ν_{NH} смещается в область низких частот на 200–300 см⁻¹ для галогенидов и на 30–50 см⁻¹ для ассоциата.

Отнесение химических сдвигов протонов в ПМР спектрах 2(4)-ОАП и их солей приведено в табл. 3. Сигнал от «аммонийного» протона обнаруживается в области слабого поля, при этом химический сдвиг (α_{NH^+}) значительно ниже в случае 2-ОАП и уменьшается в ряду $Cl^- > Br^- > [GaCl_4]^- > I^-$. Сигнал протона от аминогруппы сдвигается в область слабого поля. Его положение меньше зависит от природы аниона, хотя химический сдвиг (α_{NH}) несколько уменьшается в ряду $Cl^- > Br^- > I^- >> [GaCl_4]^-$. Химический сдвиг протонов ближайшей к азоту метиленовой группы также зависит от природы аниона, однако уменьшается в противоположном ряду: $I^- > Br^- > Cl^- > [GaCl_4]^-$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В принципе, при описании экстракции ионных ассоциатов допускается возможность любой последовательности экстрагируемости

Таблица 2. Отнесение некоторых частот (см⁻¹) в ИК-спектрах 2(4)-ОАП и его галогенидах

Соединение	ν_{NH}	ν_{CH} $\frac{1}{2}\nu_{\text{NH}^+}$	ν_{CC} ν_{CCH} ν_{CN}	δ_{NCH}	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$ δ_{CCH}	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$	ν_{CH} δ_{CCH}	ν_{CC} 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-ОА- П·HBr	3230 3180 3120	3050 3000 2910	1660 1620 1580	1492	1465	1380	1280 1230	1170 1100
4-ОА- П·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
(2-ОАПН ⁺) [GaCl ₄] ⁻	3330 3200	3085 2915 2845	1665 1635 1580	1495	1475	1385	1330 1290	1170 1095

Таблица 3. Химические сдвиги протонов (м.д.) в ПМР спектрах 2(4)-ОАП и их галогенидов и степень делокализации заряда в катионе в зависимости от поляризуемости связи Н–Х [17] (0.1 моль/л 2(4)-ОАП и 2(4)-ОАПН⁺Х⁻ в хлороформе, тетраметилсилан в качестве внутреннего стандарта

Соединение	α_{NH^+}	α_{NH}	$\alpha\text{-H(Py)}$	N-CH_2^-	$-(\text{CH}_2)_6^-$	$-\text{CH}_3$	$\alpha, \%$	$P, \text{см}^3$
2-ОАП	-	4.60	8.07	3.23	1.31	0.86	-	-
AmH ⁺ [GaCl ₄] ⁻	11.20	6.90	7.81	3.25	1.31	0.86	61	-
2-ОАП·HCl	15.10	8.70	7.73	3.31	1.31	0.86	62	6.7
2-ОАП·HBr	14.10	8.50	7.78	3.33	1.31	0.86	64	9.6
2-ОАП·HI	9.20	8.40	7.83	3.41	1.31	0.86	92.5	13.7
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	30	-
4-ОАП·HBr	8.50	6.53	7.96	3.22	1.21	0.83	35	-
4-ОАП·HI	8.05	6.61	7.89	3.27	1.22	0.83	46	-

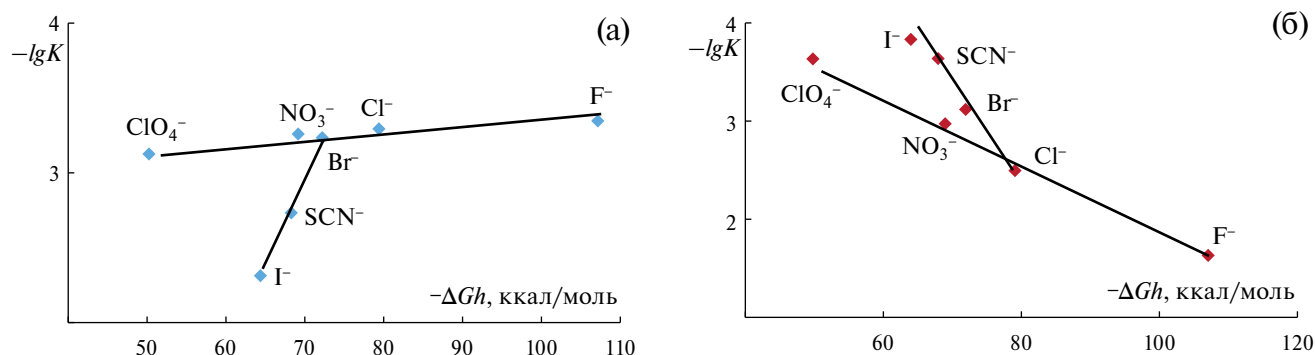


Рис. 2. Зависимости логарифма констант распределения солей 2-АП (а) и 4-ОАП (б) в двухфазной системе вода – хлороформ от свободной энергии гидратации аниона.

анионов, так как экстракция в этом случае определяется энергией гидратации в водной фазе и энергией сольватации в органической фазе, а также энергией ассоциации в обеих фазах. Тем не менее для всех изученных до настоящего времени экстракционных систем с участием аминов (и не только) энергия гидратации аниона в водной фазе определяла его положение в обменно-экстракционном ряду. Так, экстрагируемость однозарядных анионов повышается в ряду $F^- < Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < SCN^- < ClO_4^-$ и не зависит от строения катиона ЧАО, причем наблюдается корреляция констант обмена с теплотой гидратации аниона [18]. Константы экстракции одноосновных кислот алифатическими аминами по механизму нейтрализации хорошо описываются уравнением:

$$\lg K = \lg K_o + b \Delta G_h,$$

где ΔG_h – свободная энергия гидратации аниона; $\lg K_o$ – константа экстракции кислоты для данного 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 [7].

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: $Br^- < SCN^- < I^-$ и $F^- < Cl^- < NO_3^- < ClO_4^-$.

В целом анионы первого ряда экстрагируются лучше, чем анионы 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. 2), но не для всего ряда изученных анионов в целом, как это имеет место в случае алифатических аминов [7]. Чувствительность констант к изменению свободной энергии гидратации для анионов первого ряда намного выше, чем для анионов 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, обусловлены специфичностью межионного взаимодействия в ассоциатах 2(4)-ОАП, о чем, в частности, свидетельствуют вышеприведенные результаты исследования 2(4)-ОАП и его солей с помощью физических методов.

Эти результаты удобнее интерпретировать в терминах мезомерного эффекта. Вклад каждой из канонических структур в реальную молекулу можно оценить, используя самую простую теоретическую модель и значения энергии N_{ls} – уровня [16]. Энергия N_{ls} – уровня коррелирует с эффективным зарядом на атоме азота. Удовлетворительная корреляция этих величин

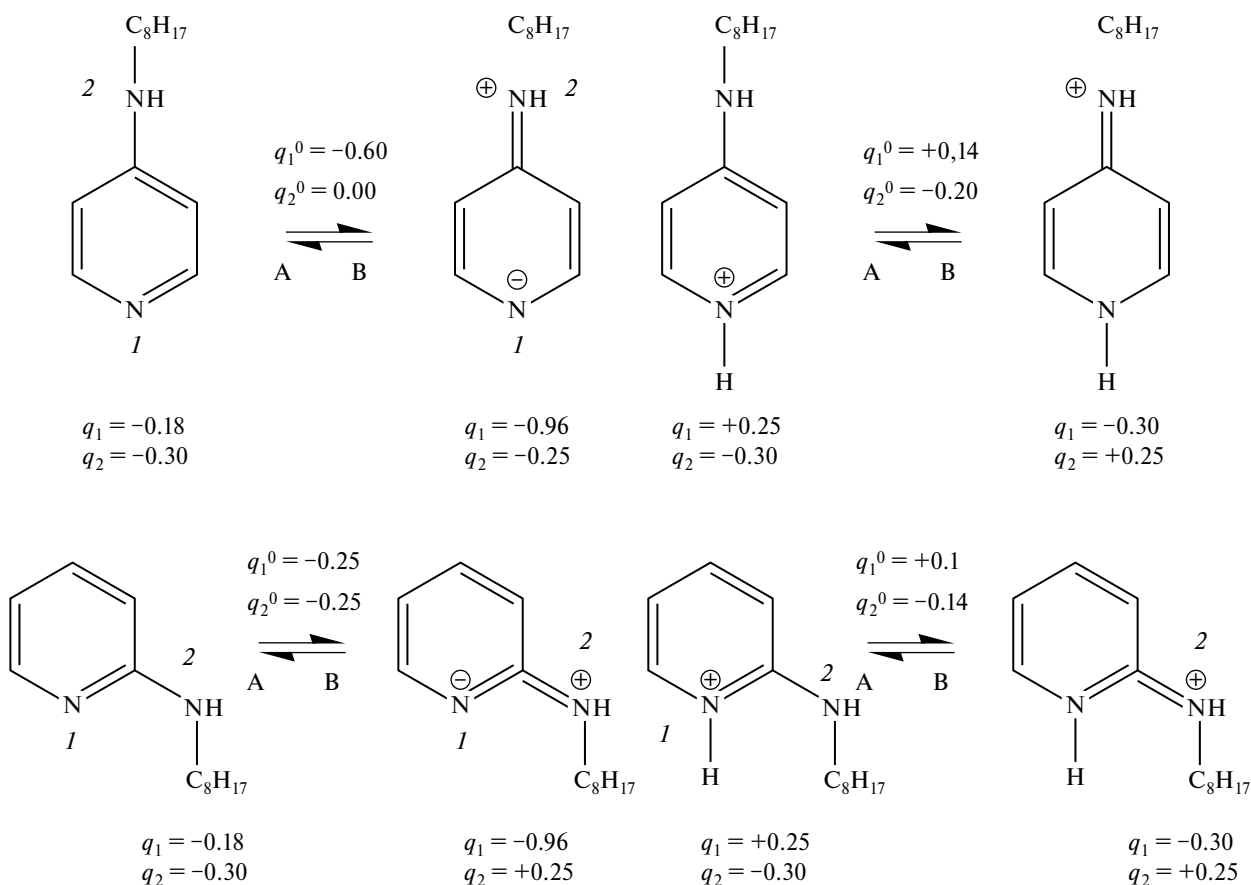


Рис. 3. Канонические структуры молекулы 2(4)-ОАП (А) и его катиона (В). Рассчитанные (q_1 и q_2) и экспериментальные (q_1^0 и q_2^0) эффективные заряды на атомах азота (В – 2(4)-ОАП·HCl).

для большой группы азотсодержащих соединений различной структуры получена в работе [16]. Эффективные заряды на атомах азота для предельных структур можно рассчитать, используя концепцию ионного характера [19].

Канонические структуры 2(4)-ОАП и его катиона и рассчитанные эффективные заряды на атомах азота для этих структур и реальной молекулы показаны на рис. 3. Из уравнений баланса заряда на атомах азота оценен вклад пиридонииминной структуры (В) в молекулах 2-ОАП и 4-ОАП: 9 и 54 % соответственно.

Таким образом, в первом приближении можно полагать, что молекула 2(4)-ОАП представляет собой резонансную структуру с вкладом пиридонииминной составляющей В. 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. Так как «глубина» резонанса выше в случае 4-ОАП, то его основность на два порядка превышает основность 2-ОАП.

Это же наблюдается и в катионе 2(4)-ОАП: положительный заряд протона делокализуется по молекуле. Примечательно, что степень делокализации заряда в катионе зависит от природы аниона и возрастает в ряду $[\text{GaCl}_4]^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Это видно из данных табл. 3. и рис. 4, где показано, что экспериментально определяемый эффективный заряд на атомах азота в молекуле 2(4)-ОАП и их хлоридов коррелирует с химическим сдвигом соответствующих протонов. Так, 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. Следовательно, можно оценить степень делокализации заряда в зависимости от природы аниона количественно, обратившись к прежней модели (рис. 3).

Решая совместно уравнения сохранения заряда на атомах азота для протонированного амина:

$$q_1^A (100 - x) + xq_1^B = 100q_1^o \text{ и}$$

$$q_2^A (100 - x) + xq_2^B = 100q_2^o, \quad (4)$$

$$q_1^o + q_2^o \approx q_1^A + q_1^B = q_2^A + q_2^B,$$

$$q_1^A = q_2^B = q' = 0.25, \quad (5)$$

$$q_2^A = q_1^B = q'' = -0.30, \quad (6)$$

можно получить:

$$x \approx 50 \left(1 - (q_1^o - q_2^o) / (q_1^o + q_2^o - 2q'') \right). \quad (7)$$

Здесь $x, \%$, – вклад пиридониминной структуры В; q_1^o и q_2^o – эффективные заряды, рассчитанные по экспериментальным значениям N_{1s} уровня для реальной молекулы на гетероциклическом и аминном азоте соответственно [4, 16]; $q_1^A, q_2^A, q_1^B, q_2^B$ – эффективные заряды на атомах азота для канонических структур, рассчитанные на основе представлений об ионном характере связи [4, 16] (рис. 3).

Полная делокализация заряда ($\alpha, \%$) достигается при одинаковом вкладе канонических структур А и В. Рассчитанный по данным рентгеноэлектронной спектроскопии, вклад пиридониминной структуры В (x) в случае хлоридов 2-ОАП и 4-ОАП составил соответственно 27 и 19 %, α – 54 и 38 %.

Отношение эффективных зарядов можно заменить отношением химических сдвигов соответствующих протонов, связанных с азотом. При таких допущениях степень делокализации заряда рассчитывается по уравнению:

$$\alpha \approx 100 \left(1 - (\mu_1 - q_2) / (\mu_1 + \mu_2 - 2\mu'') \right), \quad (8)$$

где μ_1 и μ_2 – химический сдвиг протона у гетероциклического и аминного азота соответственно; μ'' – химический сдвиг протона при атоме азота с эффективным зарядом -0.30 , определяемый по корреляционным кривым $q^o = f(\mu)$: 3.5 и 6 м.д. в случае 2-ОАП и 4-ОАП соответственно (рис. 4).

Результаты расчета α по данным ПМР-спектров приведены в табл. 3. Расчеты по рентгеноэлектронным и ПМР-спектрам на примере хлорида 2(4)-ОАП в первом приближении согласуются между собой, что свидетельствует о корректности сделанных допущений в рамках принятой модели: степень делокализации заряда в катионе амина возрастает в ряду $[\text{GaCl}_4]^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ в порядке увеличения поляризуемости аниона.

Таким образом, специфика межионного 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.

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 [20]. 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 повышается в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < [\text{GaCl}_4]^-$ с уменьшением плотности заряда на свободном или координированном анионе. В этом же ряду, но в меньшей степени повышается частота ν_{NH} ; в случае $(2\text{-ОАПН}^+)[\text{GaCl}_4]^-$ эти частоты накладываются друг на друга и лишь на $40\text{--}50 \text{ см}^{-1}$ меньше частоты ν_{NH^+} в 2-ОАП. Это свидетельствует о понижении прочности водородного цикла в целом по ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > [\text{GaCl}_4]^-$. Следует отметить, что в ряду галогенидов прочность водородной связи протона гетероциклического азота падает заметно быстрее,

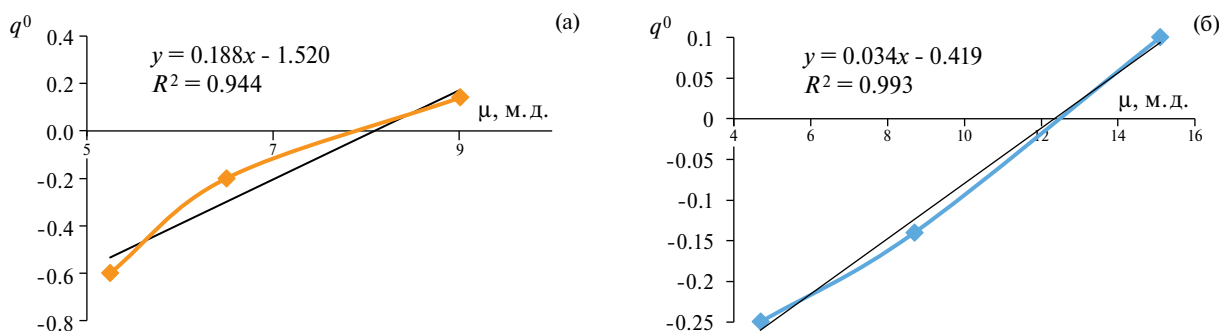


Рис. 4. Корреляции между эффективным зарядом (q^0) и химическим сдвигом (μ) протонов при атомах азота: а) 4-ОАП и его хлорид; б) 2-ОАП и его хлорид.

чем в случае протона аминогруппы. 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 аминогруппы в ПМР-спектрах галогенидов (табл. 3), так как 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 $[\text{CaCl}_4]^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ согласно увеличению степени делокализации заряда (табл. 3). 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, ассоциаты 2-ОАП имеют следующее строение, отражающее специфику меж ионного взаимодействия (рис. 5).

Образование цикла, основанного на водородных связях, отличает 2-ОАП от 4-ОАП и традиционных анионообменников, содержащих азот. Этим, в частности, можно объяснить аномально высокие константы распределения хлорида 2-ОАП и экстракции HCl по механизму нейтрализации, отсутствие воды в составе экстрагируемой соли и незначительную сверхстехиометрическую экстракцию HCl [14]; присоединение второй молекулы HCl требует, видимо, разрыва энергетически выгодного цикла. Возможно, это также способствует эффективности использования 2-ОАП в качестве экстрагента

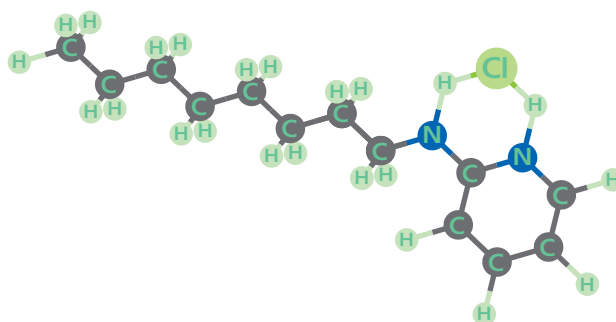


Рис. 5. 3D-структура галогенидов 2-ОАП на примере его хлорида.

для выделения и разделения платиновых и других редких металлов из хлоридных, малонатных, сукцинатных, салицилатных и цитратных сред [21]. Однако этим нельзя объяснить нарушение обменно-экстракционного ряда однозарядных анионов, так как прочность цикла, наоборот, понижается при переходе к аниону с лучшей экстрагируемостью. Следовательно, избирательность экстракции 2(4)-ОАП «мягких» анионов прямо связана с перераспределением электронной плотности в ароматическом катионе в зависимости от природы аниона.

«Мягкость» аниона как донора электронов предложено оценивать количественно орбитальной электроотрицательностью, представляющей собой производную энергии соответствующей орбитали по ее заселенности [22]. Для галогенидов в водном растворе она составляет $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ соответственно, $9.94 > 9.22 > 8.31$ (эВ) [23]. Как видно на рис. 6, имеет место корреляция этого параметра и рассчитанной степени делокализации заряда в катионе 2(4)-ОАП.

При описании экстракции анионов в виде ионообменного процесса, видимо, нельзя пренебрегать различием в энергии ассоциации

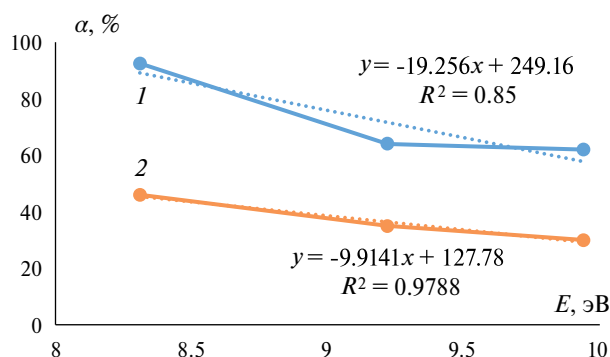


Рис. 6. Делокализация заряда (α , %) в катионе 2-ОАП (1) и 4-ОАП (2) в зависимости от параметра «мягкости» (E , эВ) галогенида в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

«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:

$$K_{\text{AmH}^+\text{X}^-} = [\text{AmH}^+\text{X}^-]_{\text{o}} / [\text{AmH}^+]_{\text{w}} [\text{X}^-]_{\text{w}} = K_{\text{D}} K_{\text{acc}}, \quad (9)$$

где $K_{\text{AmH}^+\text{X}^-} = [\text{AmH}^+\text{X}^-]_{\text{o}} / [\text{AmH}^+]_{\text{w}}$ — константа распределения ассоциата в двухфазной системе; $K_{\text{acc}} = [\text{AmH}^+\text{X}^-]_{\text{w}} / [\text{AmH}^+]_{\text{w}} [\text{X}^-]_{\text{w}}$ — его константа устойчивости в воде. Избирательность экстракции ОАП «мягких» анионов можно объяснить обращением ряда устойчивости ассоциатов (аналогично обращению ряда устойчивости при комплексообразовании «жестких» и «мягких» катионов металлов [24]) за счет возрастания вклада делокализационной составляющей в энергию полярной связи и связанных с этим эффектов среды при переходе от «жесткого» к «мягкому» аниону (рис. 7).

Полученные результаты согласуются с исследованиями ионных пар и процессов мицеллообразования RPy^+X^- в воде и органических растворителях (RPy^+ — длинноцепочечный алкилпиридиний-ион, X^- — анионы различной природы) [9, 25, 26]. На поверхности мицелл в водном растворе обнаружено взаимодействие с переносом заряда (ПЗ) согласно увеличению «мягкости» аниона в ряду $\text{Br}^- < \text{SO}_3^{2-} < \text{N}_3^- < \text{I}^- < \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Аналогичное взаимодействие в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ наблюдается для ионных пар в хлороформе и отсутствует в случае «жесткого» ClO_4^- . ПЗ в ионных парах и на поверхности мицелл отсутствует в случае «жестких» Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , HCOO^- , SO_4^{2-} , а также в ионных парах «жестких» катионов тетраалкил- и тетраалкилфениламмония с «мягкими» Br^- и I^- . Различие в свободной энергии адсорбции «мягкого» I^- и «жесткого» Cl^- на поверхности мицелл составляет 1.7 ± 0.5 ккал/моль [26].

В формулировке Малликена [27, 28] ПЗ обусловлен смешением волновых функций близлежащих возбужденных состояний с волновой функцией основного состояния. Так как в ионной паре основное состояние — заряженное, а возбужденное — нейтрально, ПЗ соответствует большему или меньшему ковалентному вкладу (энергии делокализации в терминах МО) в ассоциатах «мягкого» катиона амина с «мягким» анионом, который отсутствует в ассоциатах с «жестким» ионом (катионом или анионом).

Таким образом, 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.

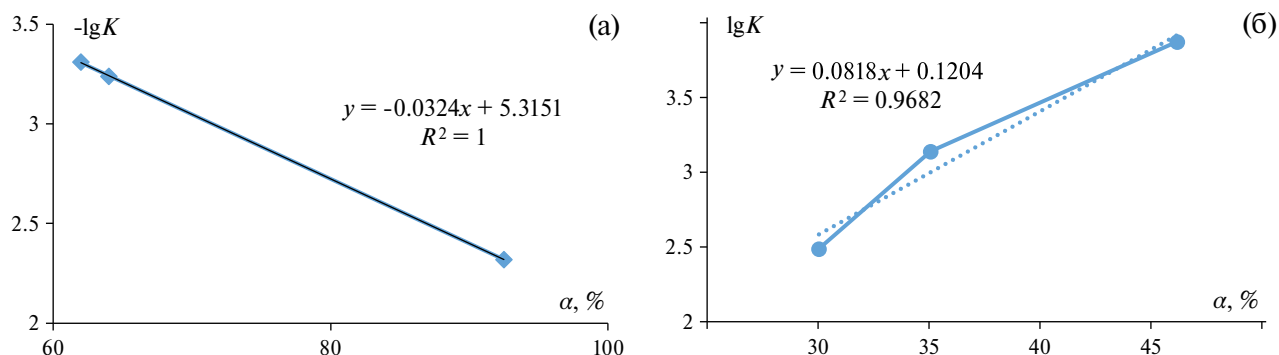


Рис. 7. Зависимости логарифма констант распределения галогенидов 2-АП (а) и 4-ОАП (б) в двухфазной системе вода — хлороформ от степени делокализации заряда в ароматическом катионе.

Положение меняется при экстракции «мягких» анионов. Из-за специфичности межиионного взаимодействия ароматические амины более избирательны по отношению к «мягким» (по Пирсону) 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 АА лучше, чем алифатическими аминами и ЧАО [21, 29].

Исследование выполнено в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашение № 075-15-2021-1213).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борщ Н.А. Теория и практика экстракционных методов / Отв. ред. И.П. Алимарин, В.В. Багреев. М.: Наука, 1985. С. 111.
2. Агеева Л.С., Борщ Н.А., Кувардин Н.В., Егелский И.В. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 1. С. 24. [Ageeva L.S., Borshch N.A., Kuvaradin N.V. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 1. P. 26.] DOI: 10.1134/S0036024419050066.
3. Борщ Н.А., Мальцева Н.Г. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2355.
4. Борщ Н.А. Дис. ... канд. хим. наук. ГЕОХИМ АН СССР. М., 1978. С. 234.
5. Чичагова Г.Н., Гиндин Л.М., Иванов И.М. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1973. Вып. 2. № 4. С. 58.
6. Шмидт В.С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1970.
7. Шмидт В.С., Межов Э.А., Рыбаков К.А., Рубисов В.Н. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 10. С. 2756.
8. Davies I.T., Ridcal E.K. Interfacial phenomena. Academic Press. Inc. N.Y., 1961.
9. Ray A., Mukerjee P.J. // Phys. Chem. 1966. V. 70. № 7. P. 2144.
10. Борщ Н.А., Петрухин О.М. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 11. С. 2181.
11. Серегина И.Ф., Петрухин О.М., Формановский А.А. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 2. С. 385.
12. Борщ Н.А., Петрухин О.М. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 9. С. 1805.
13. Сидоренко С.В., Агеева Л.С., Борщ Н.А. // Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Серия: Техн. и технолог. 2017. Т. 7. № 1(22). С. 117.
14. Борщ Н.А., Агеева Л.С., Фролова А.Ю. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 5. С. 661. [Borshch N.A., Ageeva L.S., Frolova A.Yu. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 5. P. 828]. DOI: 10.1134/S0036024419050066.
15. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.П. и Равделя А.А. М.: Химия, 1965.
16. Nordberg R., Albridge H.G., Bergmark T. et al. // Ark. Kemi. 1967. V. 28. P. 257.
17. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1965. Т. 4. С. 254.
18. Иванов И.М. V Всесоюзная конференция по химии экстракции. Тез. докл. Новосибирск, 1978. С. 116.
19. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed. New York. 1960. P. 97.
20. Вдовенко В.М., Липовский А.А., Никитина С.А. // Радиохимия. 1964. Т. 6. С. 56.
21. Ageeva L.S., Borshch N.A., Kuvaradin N.V. 2(4)-Aminopyridines as Ligands in the Coordination and Extraction Chemistry of Platinum Metals // Exploring Chemistry with Pyridine Derivatives. Jan. 2023. DOI: 10.5772/intechopen.106376.
22. Klopman G. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 223.
23. Клопман Г.Н. Реакционная способность и пути реакций. М.: Мир, 1977. 384 с.
24. Белеванцев В.И., Пещевский Б.И. Исследование сложных равновесий в растворах. Новосибирск: Наука, 1978. С. 195.
25. Ray A., Mukerjee P.J. // Phys. Chem. 1966. V. 70. № 7. P. 2138.
26. Ray A., Mukerjee P.J. // Ibid. 1966. V. 70. № 7. P. 2150.
27. Mulliken R.S. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 811.
28. Mulliken R.S. // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. P. 801.
29. Борщ Н.А., Петрухин О.М., Соколов А.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 3. С. 734.