

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.145:544.012:547.81
DOI 10.26456/vtchem2024.1.12

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА ГЛУБИНУ РЕЗОНАНСА В КАТИОНЕ 2(4)-ОКТИЛАМИНОПИРИДИНА

Л.С. Агеева¹, М.А. Феофанова²

¹ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск
²ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

На основании результатов исследования солей 2(4)-октиламинопиридинов (2(4)-ОАП) физическими методами обсуждается специфика межионного 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: 2(4)-октиламинопиридин, межионное взаимодействие в ассоциатах с органическим катионом, обменно-экстракционный ряд анионов.

2(4)-Октиламинопиридины (2(4)-ОАП) все чаще используют в качестве перспективных экстрагентов для выделения и разделения платиновых и других редких металлов из сложных по составу водных растворов [1-3]. По сравнению с алифатическими аминами и четвертично-аммониевыми основаниями (ЧАО), традиционными азотсодержащими экстрагентами, 2(4)-ОАП обладают рядом новых и интересных свойств: в зависимости от условий они выступают в качестве координационно активных реагентов [4] или анионообменников [5]. При этом нарушаются закономерности, характерные для экстракции анионов алифатическими аминами и ЧАО [6-8]. Другие процессы с участием ароматических катионов демонстрируют эмерджентные свойства [9, 10]. В этой связи представляло интерес исследовать специфику межионного взаимодействия в ассоциатах катиона 2(4)-ОАП в зависимости от природы аниона.

Материалы и методы

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.); гидроксид калия (ч.д.а.); бидистиллированная вода H₂O, полученная перегонкой на лабораторном дистилляторе.

2-ОАП и 4-ОАП синтезировали, соответственно, по методике [11] и [12]. Галогениды 2(4)-ОАП и ассоциат (2-ОАП)⁺[GaCl₄]⁻ 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. Галогениды 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». 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

В качестве объекта исследования методами ИК, ПМР и ЭСХА спектроскопии использовали 2(4)-ОАП, синтезированные галогениды 2(4)-ОАП и ассоциат (2-ОАП)⁺[GaCl₄]⁻.

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

	2-ОАП	4-ОАП	2-ОАП·HCl	4-ОАП·HCl
N _{py}	399.2	397.5	401.0	401.0
N _{Am}	399.2	400.0	399.9	399.0

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 [13, 14].

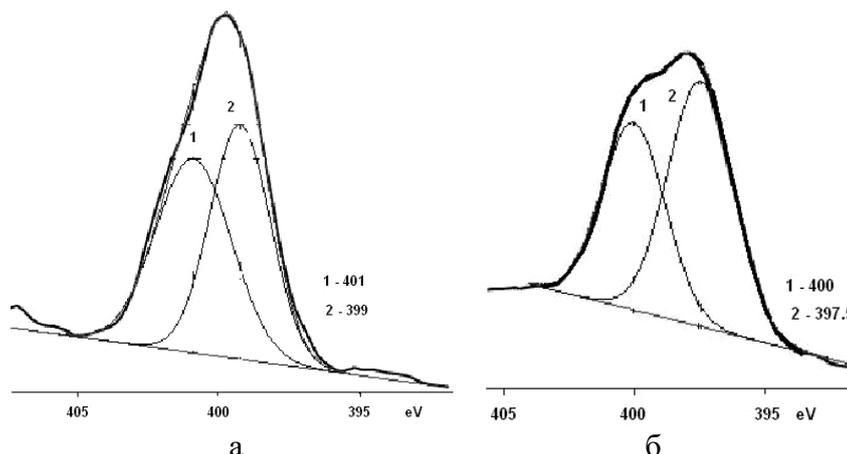


Рис. 1. Разложение энергетического профиля N_{1s} уровня на индивидуальные составляющие для гетероциклического и аминного азота: а – 4-ОАП·НСl, б – 4-ОАП

В табл. 1. 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 cm^{-1} . В спектре хлорида 2(4)-ОАП в области 2600-2800 cm^{-1} появляется широкая и интенсивная «аммонийная» полоса (ν_{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 cm^{-1}). Полоса ν_{NH} смещается в область низких частот на 200-300 cm^{-1} для галогенидов и на 30-50 cm^{-1} для ассоциата.

Таблица 1
Отнесение некоторых частот (cm^{-1}) в ИК спектрах 2(4)-ОАП и его галогенидах

Соединение	ν_{NH}	ν_{CH} ν_{NH}	ν_{CC} ν_{CCH} ν_{CN}	δ_{NCH}	$\delta_{CH_3}^{as}$ δ_{CCH}	$\delta_{CH_3}^s$	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·НСl	3240 3180 3100	3000 2910 2840	1655 1625 1585	1495	1470	1380	1280 1230	1170 1100
4-ОАП·НСl	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
(2-АПН ⁺)[GaCl ₄] ⁻	3330 3200	3085 2915 2845	1665 1635 1580	1495	1475	1385	1330 1290	1170 1095

Отнесение химических сдвигов протонов в ПМР спектрах 2(4)-ОАП и их солей приведено в табл. 2. 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 Cl⁻>Br⁻>[GaCl₄]⁻>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 Cl⁻>Br⁻>I⁻>>[GaCl₄]⁻. Химический сдвиг протонов ближайшей к азоту метиленовой группы также зависит от природы аниона, однако уменьшается в противоположном ряду: I⁻>Br⁻>Cl⁻>[GaCl₄]⁻.

Таблица 2

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 [15] (0.1 моль/л 2(4)-ОАП и 2(4)-ОАПН⁺X⁻ в хлороформе, тетраметилсилан в качестве внутреннего стандарта)

Соединение	μ'_{NH^+}	μ''_{NH}	α -H(Py)	-N-CH ₂ -	-(CH ₂) ₆ -	-CH ₃	α , %	ρ , 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	

Выше приведенные результаты исследования 2(4)-ОАП и его солей с помощью физических методов свидетельствуют о специфичности межионного взаимодействия в ассоциатах 2(4)-ОАП. 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_{1s} уровня [13]. Энергия N_{1s} уровня коррелирует с эффективным зарядом на атоме азота. Удовлетворительная корреляция этих величин для большой группы азотсодержащих соединений различной структуры получена в работе [13]. Эффективные заряды на атомах азота для предельных структур можно рассчитать, используя концепцию ионного характера [16].

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

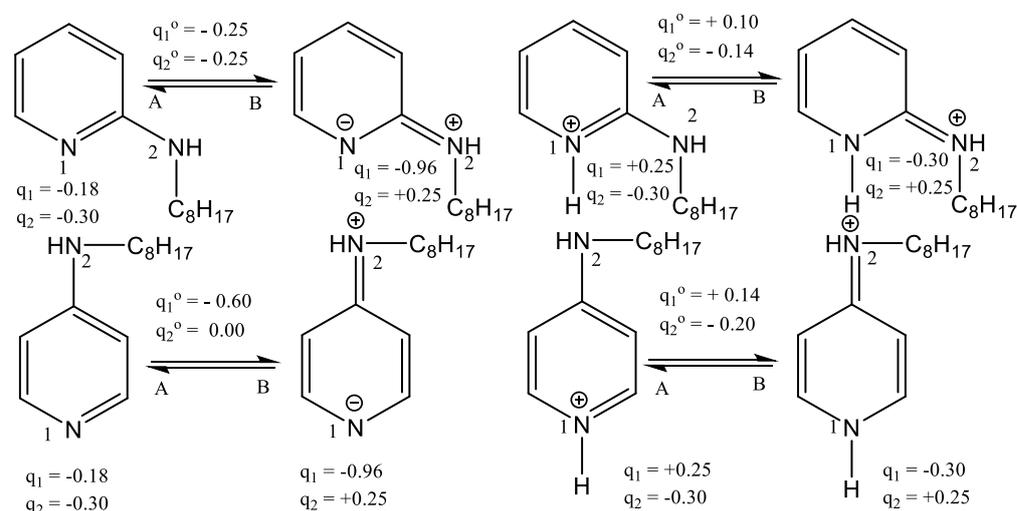


Рис. 2. Канонические структуры молекулы 2(4)-ОАП и его катиона (2(4)-ОАП·HCl). Рассчитанные (q_1 и q_2) и экспериментальные (q_1° и q_2°) эффективные заряды на атомах азота

Таким образом, в первом приближении можно полагать, что молекула 2(4)-ОАП представляет собой резонансную структуру с вкладом пиридониминной 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. 2. и рис. 3, 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. 2).

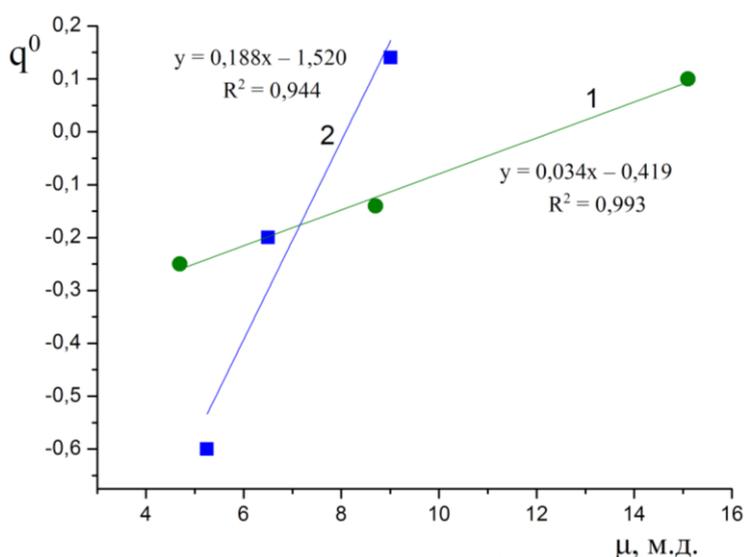


Рис. 3. Корреляции между эффективным зарядом (q^0) и химическим сдвигом (μ) протонов при атомах азота в хлориде 2-ОАП (1) и 4-ОАП (2)

Решая совместно уравнения сохранения заряда на атомах азота

$$q_1^A(100 - x) + xq_1^B = 100q_1^0 \text{ и } q_2^A(100 - x) + xq_2^B = 100q_2^0,$$

$$q_1^0 + q_2^0 \approx q_1^A + q_1^B = q_2^A + q_2^B, \quad q_1^A = q_2^B = q' = 0.25,$$

$$q_2^A = q_1^B = q'' = -0.30, \text{ можно получить:}$$

$$x \approx 50(1 - (q_1^0 - q_2^0)/(q_1^0 + q_2^0 - 2q'')).$$

Здесь $x, \%$ – вклад пиридониминной структуры В; q_1^0 и q_2^0 – эффективные заряды, рассчитанные по экспериментальным значениям N_{1s} уровня для реальной молекулы на гетероциклическом и аминном азоте, соответственно [13, 14]; $q_1^A, q_2^A, q_1^B, q_2^B$ – эффективные заряды на атомах азота для канонических структур, рассчитанные на основе представлений об ионном характере связи [13, 14] (рис. 2).

Полная делокализация заряда (α , %) достигается при одинаковом вкладе канонических структур А и В. Рассчитанный по данным рентгеноэлектронной спектроскопии вклад пиридониминной структуры В (х) 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:

$$\alpha \approx 100(1 - (\mu_1 - \mu_2)/(\mu_1 + \mu_2 - 2\mu'')),$$

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 -0.3, определяемый по корреляционным кривым $q^0 = f(\mu)$: 3.5 и 6 м.д. для 2-ОАП и 4-ОАП, соответственно (рис. 3).

Результаты расчета α по данным ПМР спектров приведены в табл. 2. 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 [17]. 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

$C1^{\leftarrow}Br^{\leftarrow}I^{\leftarrow}[GaCl_4]^{\leftarrow}$ с уменьшением плотности заряда на свободном или координированном анионе. В этом же ряду, но в меньшей степени повышается частота ν_{NH} ; в случае $(2-OAPNH^+)[GaCl_4]^{\leftarrow}$ эти частоты накладываются друг на друга и лишь на $40-50\text{ см}^{-1}$ меньше частоты ν_{NH} в 2-ОАП. Это свидетельствует о понижении прочности цикла за счет водородных связей в целом по ряду $C1^{\rightarrow}Br^{\rightarrow}I^{\rightarrow}[CaCl_4]^{\leftarrow}$. Следует отметить, что в ряду галогенидов прочность водородной связи протона гетероциклического азота падает заметно быстрее, чем в случае протона аминогруппы. Этот протон становится более «кислым» с увеличением эффективного положительного заряда на азоте за счет делокализации в ряду $C1^{\leftarrow}Br^{\leftarrow}I^{\leftarrow}$, что частично компенсирует эффект уменьшения плотности заряда на анионе. Поэтому наблюдается весьма небольшое изменение химического сдвига протона аминогруппы в ПМР спектрах галогенидов (табл. 2), 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 $[CaCl_4]^{\leftarrow}C1^{\leftarrow}Br^{\leftarrow}I^{\leftarrow}$ согласно увеличению степени делокализации заряда (табл. 2). Напротив, химический сдвиг протона аминогруппы незначительно возрастает и в противоположном ряду галогенидов $I^{\leftarrow}Br^{\leftarrow}C1^{\leftarrow}$, 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 межмолекулярного взаимодействия (рис. 4).

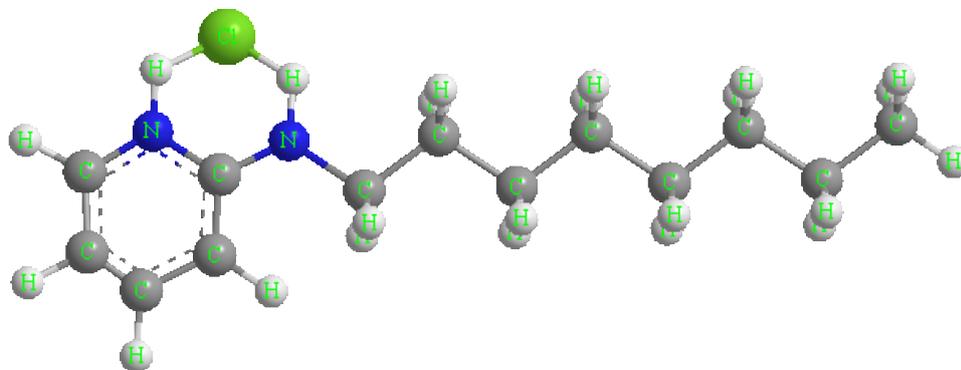


Рис. 4. 3D-структура галогенидов 2-ОАП на примере его хлорида

Образование цикла, основанного на водородных связях, отличает 2-ОАП от 4-ОАП и традиционных анионообменников, содержащих азот. Этим, в частности, можно объяснить anomalно высокие константы распределения хлорида 2-ОАП и экстракции HCl по механизму нейтрализации, отсутствие воды в составе экстрагируемой соли и незначительную сверхстехиометрическую экстракцию HCl [18, 19];

присоединение второй молекулы HC1 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 [5], 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, представляющую собой производную энергии соответствующей орбитали по ее заселенности [20]. Для галогенидов в водном растворе она составляет $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- = 9.94 > 9.22 > 8.31$ (эВ) [21]. Как видно на рис. 5, имеет место корреляция этого параметра и рассчитанной степени делокализации заряда в катионе 2(4)-ОАП.

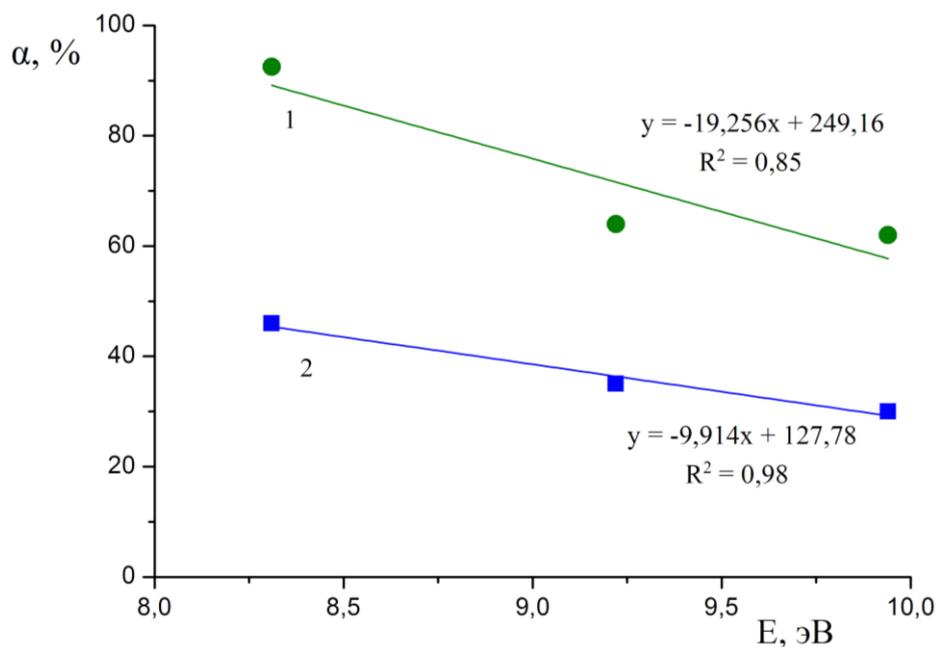


Рис. 5. Делокализация заряда (α , %) в катионе 2-ОАП (1) и 4-ОАП (2) в зависимости от параметра «мягкости» (E, эВ) галогенида в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

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

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

где $K_{AmH^+X^-} = [AmH^+X^-]_o/[AmH^+]_w$ – константа распределения ассоциата в двухфазной системе; $K_{acc} = [AmH^+X^-]_w/[AmH^+]_w[X^-]_w$ 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 [22]) за счет возрастания вклада делокализационной составляющей в энергию полярной связи и связанных с этим эффектов среды при переходе от «жесткого» к «мягкому» аниону.

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, 23, 24]. На поверхности мицелл в водном растворе обнаружено взаимодействие с переносом заряда (ПЗ) согласно увеличению «мягкости» аниона в ряду $Bg^- < SO_3^{2-} < N_3^- < I^- < S_2O_3^{2-}$. Аналогичное взаимодействие в ряду $Cl^- < Bg^- < I^-$ 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^- , BgO_3^- , IO_3^- , $HCOO^-$, SO_4^{2-} , а также в ионных парах «жестких» катионов тетраалкил- и тетраалкилфениламмония с «мягкими» Bg^- и I^- . Различие в свободной энергии адсорбции «мягкого» I^- и «жесткого» Cl^- на поверхности мицелл составляет 1.7 ± 0.5 ккал/моль [24].

В формулировке Малликена [25, 26] 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, из-за влияния природы аниона на «глубину» резонанса, обусловленную перераспределением электронной плотности в катионе, 2(4)-ОАП 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 [1, 27].

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

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*, Jan. 2023, doi: 10.5772/intechopen.106376.
2. Борщ Н.А. / Теория и практика экстракционных методов. Отв. ред. Алимарин И.П., Багреев В.В. М.: Наука. 1985. С. 111.
3. Борщ Н.А., Петрухин О.М. // Ж. аналит. химии. 1978. Т.33. № 11. С. 2181.
4. Агеева Л.С., Борщ Н.А., Кувардин Н.В., Егельский И.В. // Ж. физич. химии. 2023. Т. 97. № 1. С. 55. DOI: 10.31857/S0044453723010028. Ageeva L.S., Borsch N.A., Kuvardin N.V. // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2023. V. 97. N 1. P. 26 DOI: 10.1134/S0036024419050066).
5. Борщ Н.А., Мальцева Н.Г. // Ж. неорган. химии. 1982. Т.27. № 9. С. 2355.
6. Чичагова Г.Н., Гиндин Л.М., Иванов И.М. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1973. Вып. 2. № 4. С. 58.
7. Шмидт В.С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1970.
8. Шмидт В.С., Межов Э.А., Рыбаков К.А., Рубисов В.Н. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 10. С. 2756.
9. Davies I.T., Ridcal E.K. *Interfacial phenomena*. Academic Press. Inc., N. Y., 1961.
10. Ray A., Mukerjee P. // *J. Phys. Chem.*, 1966. V. 70. N. 7. P. 2144.
11. Борщ Н.А., Петрухин О.М. // Ж. аналит. химии. 1978. Т.33. № 9. С. 1805.
12. 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.
13. Nordberg R., Albridge H.G., Bergmark T. et al. // *Ark. Kemi*. 1967. V. 28. P. 257.
14. Борщ Н.А. // Дис. канд. хим. наук. ГЕОХИ АН СССР. М, 1978. С. 234.
15. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1965. Т. 4. С. 254.
16. Pauling L. *The Nature of the chemical Bond*, 3 rd. ed.: New York. 1960. P. 97.
17. Вдовенко В.М., Липовский А.А., Никитина С.А. // *Радиохимия*. 1964. Т. 6. С. 56.
18. Борщ Н.А., Агеева Л.С., Фролова А.Ю. // Ж. физич. химии. 2019. Т. 93. № 5. С. 661. (*Borshch N.A., Ageeva L.S., Frolova A.Yu.* // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 93. N 5. P. 828). DOI: 10.1134/S0036024419050066.
19. Борщ Н.А. Изв. Курского гос. техн. университета. 2004. № 1 (12). С. 103.
20. Клопман Г. // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. V. 90. P. 223.
21. Клопман Г.Н. Реакционная способность и пути реакций. М.: Мир, 1977. 384 с.

22. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворах. Новосибирск: Наука, 1978. С. 195.
23. Ray A., Mukerjee P. // J. Phys. Chem., 1966. V. 70. N. 7. P. 2138.
24. Ray A., Mukerjee P. // J. Phys. Chem., 1966. V. 70. N. 7. P. 2150.
25. Mulliken R.S. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 811.
26. Mulliken R.S. // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. P. 801.
27. Борщ Н.А. Петрухин О.М., Соколов А.Б. и др. // Ж. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 3. С. 734.

Об авторах:

АГЕЕВА Лилия Сергеевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94); e-mail: millfi@yandex.ru.

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – декан, заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии, кандидат химических наук, доцент ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35); e-mail: Feofanova.MA@tversu.ru.

**INFLUENCE OF THE NATURE OF ANION
ON THE DEPTH OF RESONANCE
IN THE 2(4)-OCTYLAMINOPYRIDINE CATION**

L.S. Ageeva¹, M.A. Feofanova²

¹Southwestern State University, Kursk

²Tver State University, Tver

Based on the results of studying 2(4)-octylaminopyridine salts (2(4)-OAP) by physical methods, the specifics of interionic interaction in associates with inorganic anions are discussed. The redistribution of electron density in the aromatic cation, depending on the nature of the anion, is associated with the observed disturbances in the exchange-extraction series of anions and the selectivity of the extraction of “soft” (according to Pearson) 2(4)-OAP anions from aqueous media.

Keywords: 2(4)-octylaminopyridines, interionic interaction in associates with an organic cation, exchange-extraction series of anions.

Дата поступления в редакцию: 25.01.2024.

Дата принятия в печать: 08.02.2024.