

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ ПЛАТИНОВЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ С 2(4)-АМИНОПИРИДИНАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
В УСЛОВИЯХ, ПРИБЛИЖЕННЫХ К ПРОЦЕССАМ ИХ  
ЭКСТРАКЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ**

© 2023 г. Л. С. Агеева<sup>a,\*</sup>, Н. А. Борщ<sup>a</sup>, Н. В. Кувардин<sup>a</sup>, И. В. Егельский<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия

\*e-mail: millfi@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.05.2022 г.

После доработки 20.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Методами кондуктометрии, спектрофотометрии и ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие Pd(II), Pt(II), Pt(IV) и сопутствующих ионов Ni(II), Co(II), Fe(II, III), Cu(II) с 2(4)-аминопиридинами (2(4)-АП) в водных растворах, приближенных к условиям их экстракционного выделения и разделения. Показано, что ионы платиновых металлов образуют устойчивые нейтральные и катионные комплексы как с 2-АП, так и с 4-АП, которые могут быть выделены из водных растворов. Тенденция к образованию катионных комплексов снижается в ряду Pd(II) > Pt(II) > Pt(IV) и 4-АП > 2-АП. Ионы 3d-элементов, кроме Cu(II), в этих условиях устойчивых комплексов не образуют. Cu(II) образуют комплексы с 2(4)-АП, которые подвержены гидролизу при выделении из водных растворов. Обсуждается специфика 2(4)-АП при взаимодействии с ионами металлов. Предлагается использовать аналоги 2(4)-АП с длинным углеводородным радикалом для экстракционного концентрирования платиновых металлов из сложных по составу растворов гидрометаллургии.

*Ключевые слова:* платиновые металлы, 2(4)-аминопиридины, ионы 3d-элементов, кондуктометрия, УФ- и ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453723010028, EDN: BARECH

Ароматические амины представляют собой перспективные экстрагенты для концентрирования и разделения платиновых металлов [1]. Так, 2-октиламинопиридин (2-ОАП) предлагали для выделения и разделения платиновых (Pd(II), Rh(III), Ir(III) и Ru(III) [2–7], соответственно, и других редких элементов (Th(IV), Tl(III), Ga(III), In(III), La(III), Sm(III), Zr(IV), Mo(VI), Cr(VI), V(V), Bi(III), Pb(II), Hg(II) [8–20], соответственно). 4-Октиламинопиридин (4-ОАП) показал себя более эффективным экстрагентом, чем 2-ОАП для выделения иридия [21], его распределение в системе вода (HCl) – хлороформ исследовано в работе [22], работы по экстракции других металлов не найдены. Для разработки научной базы химии экстракции платиновых металлов важны дальнейшие исследования алкиламинопиридинов. В частности, представляют интерес 4-алкиламинопиридины и их производные, так как они обладают значительно более высокой основностью гетероциклического атома азота по сравнению с 2-алкиламинопиридинами.

2(4)-ОАП используют для экстракции ионов металлов из водных растворов. Экстракции пред-

шествует образование координационно-сольватированного или внешнесферного комплекса металла с амином в водной фазе. Так как ароматические экстрагенты, как правило, содержат в своем составе длинный углеводородный радикал, то константа распределения амина в двухфазной системе органический растворитель–вода лежит в пределах  $10^4$ – $10^6$ . Следовательно, концентрация амина в водной фазе, как правило, не превышает порядок  $10^{-4}$  М. Поэтому для исследования процессов взаимодействия ионов металлов с 2(4)-ОАП в водном растворе, приближенных к условиям экстракции, можно использовать реагенты с одинаковым донорным фрагментом, но без углеводородного радикала, например, растворимые в воде 2(4)-аминопиридины (2(4)-АП).

Так как на практике приходится выделять платиновые металлы из растворов, содержащих многократно превышающие количества цветных металлов и железа, то необходимы исследования специфики взаимодействия 2(4)-АП с ионами платиновых металлов, с одной стороны, и ионами 3d-элементов – с другой, что и является целью настоящей работы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты и оборудование.** 2(4)-Аминопиридины (Acros Organics, 99.5% основного вещества); хлорид никеля:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , “ч.д.а.”; хлорид меди:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , “ч.д.а.”; хлорид кобальта:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , “ч.д.а.”; хлорид марганца:  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , “ч.д.а.”; хлорид палладия:  $\text{PdCl}_2$ , “ч.д.а.”; хлорид железа (II):  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , “ч.д.а.”; хлорид железа(III):  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , “ч.д.а.”; аммиак водный:  $\text{NH}_3$ , “ч.д.а.” (25%);  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ , “ч.д.а.”; гидразин солянокислый:  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ , “ч.д.а.”; вода бидистиллированная (0.5 мСм/см).

Раствор гексахлорплатината водорода  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  с концентрацией  $5 \times 10^{-2}$  М получали растворением навески Pt (99.99%) массой 0.2530 г в царской водке [23].

Раствор тетрахлорплатината водорода  $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$  с концентрацией  $5 \times 10^{-2}$  М получали растворением навески (99.99%) Pt массой 0.2530 г в царской водке. Затем полученный гексаплатинат водорода восстанавливали до тетраплатината водорода солянокислым гидразином [23].

Для кондуктометрических измерений использовали “Анион 4100”, спектрофотометрических — UV-1800 (Shimadzu). ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре IS 10 Nicolet с приставкой СМАРТ. Для выделения комплексов разбавленные растворы концентрировали на ротационном испарителе BUCHI Rotavapor R-215.

**Методика эксперимента.** Для кондуктометрических измерений и сканирования электронных спектров готовили  $5 \times 10^{-2}$  М исходные растворы солей Mn(II), Fe(II, III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II, IV) и 0.1 М растворы 2(4)-аминопиридина в бидистиллированной воде, из которых разбавлением получали рабочие растворы хлоридов металлов с концентрацией  $1 \times 10^{-4}$  М.

Использовали кондуктометрию при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  как физико-химический метод исследования взаимодействия ионов металлов с реагентами в разбавленных водных растворах, так как он не требует дорогостоящего оборудования, обладает высокой чувствительностью ( $10^{-4}$ – $10^{-5}$  М) и позволяет определять состав образующихся соединений по изломам на кондуктометрической кривой, построенной в координатах  $\chi = f(C_L/C_{\text{Me}})$ , где  $\chi$  — удельная электропроводность;  $C_L$  и  $C_{\text{Me}}$  — молярная концентрация амина и иона металла, соответственно [24].

Кроме того, определение удельной электропроводности двух серий разбавленных растворов ( $\chi$ ), содержащих только катион металла и катион металла с амином в мольном соотношении, соответствующем координационному числу металла, позволяет установить число ионов, на которые диссоциирует координационное соединение (тип

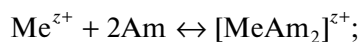
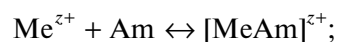
электролита), следовательно, сделать предположение о вероятном составе внутренней и внешней координационной сферы. Для этого рассчитывали предельную молярную проводимость ( $\lambda$ ) по формуле  $\lambda = 1000\chi/C_{\text{Me}}$  и экстраполировали функции  $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C_{\text{Me}}}$  на “нулевую” концентрацию [25]. Сравнением найденного значения предельной молярной электрической проводимости  $\lambda_0$  (См см<sup>2</sup>/моль) с указанным ниже оценивали тип электролита (25°C):

2 : 1 (1 : 2)	3 : 1 (1 : 3)	1 : 4 (4 : 1)
230–268	352–427	430–560.

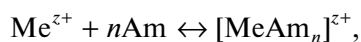
Очевидно также, что при образовании комплекса амина с катионом металла определяемая  $\lambda_0$  должна быть или сопоставима с таковой для раствора иона металла в отсутствие амина, или снижаться в случае образования нейтрального комплекса. Правомерность такого подхода показана на примере исследования взаимодействия Cu(II) с аммиаком [26].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процессы ступенчатого комплексообразования катионов металлов с 2(4)-аминопиридином могут протекать по уравнениям:



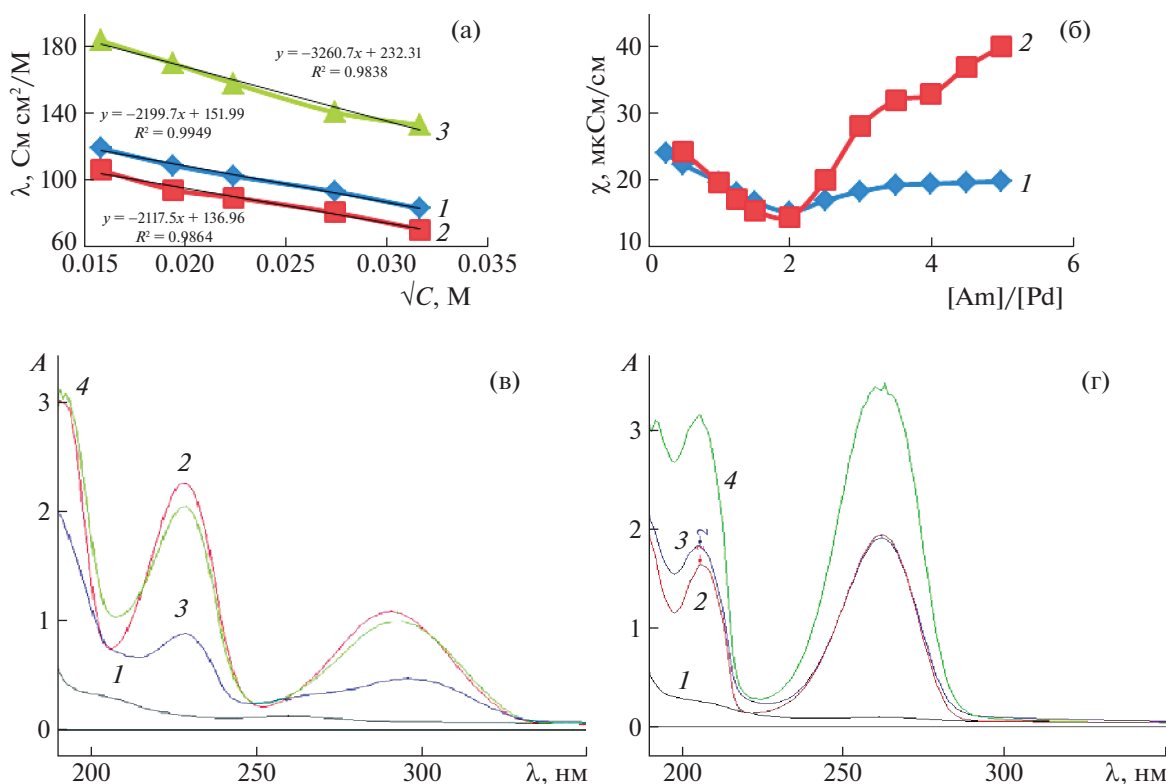
.....



где  $n$  — максимальное координационное число ионов металла;  $z$  — заряд катиона.

Как видно из уравнений, образование комплексов не приводит к увеличению числа заряженных частиц, следовательно, как минимум, это не должно сопровождаться увеличением предельной молярной электропроводности. Если же металл входит в кислотную часть комплекса, содержащую противоионы во внутренней координационной сфере, то возможно, как резкое падение, так и рост электропроводности в случае образования, соответственно, нейтрального или катионного комплекса с высвобождением заряженных противоионов, что характерно для галогенидных комплексов платиновых металлов. Поэтому, оценка предельной молярной электропроводности раствора соли металла в присутствии и отсутствии амина в этом случае позволяет предположить химизм процесса комплексообразования.

На рис. 1 приведены результаты исследования взаимодействия Pd(II) с 2-(4-АП) с использованием вышеперечисленных методик и УФ-спектроскопии. В присутствии 2-АП график линей-



**Рис. 1.** Результаты исследования взаимодействия  $K_2[PdCl_4]$  с 2(4)-АП в водном растворе: а) определение молярной электропроводности: 1 –  $K_2[PdCl_4]$ , 2 –  $K_2[PdCl_4]$  с добавкой 2-АП; 3 –  $K_2[PdCl_4]$  с добавкой 4-АП; б) определение удельной электропроводности в зависимости от мольного соотношения металл/амин: 1 –  $K_2[PdCl_4]$  с добавкой 2-АП, 2 –  $K_2[PdCl_4]$  с добавкой 4-АП; УФ-спектры: в) с добавкой 2-АП, г) с добавкой 4-АП: 1 –  $K_2[PdCl_4]$  ( $1 \times 10^{-4}$  М), 2 – амин ( $1 \times 10^{-4}$  М), 3 –  $C_{Am}/C_{Pd} = 2$ ; 4 –  $C_{Am}/C_{Pd} = 5$ .

ной функции  $\lambda = f(\sqrt{C})$  располагается ниже аналогичного графика для  $K_2[PdCl_4]$ , а в присутствии 4-АП – выше (рис. 1а). На графиках функции  $\chi = f(C_{Am}/C_{Pd})$  в обоих случаях наблюдается излом при 2; в случае 4-АП еще и при 4 (рис. 1б).

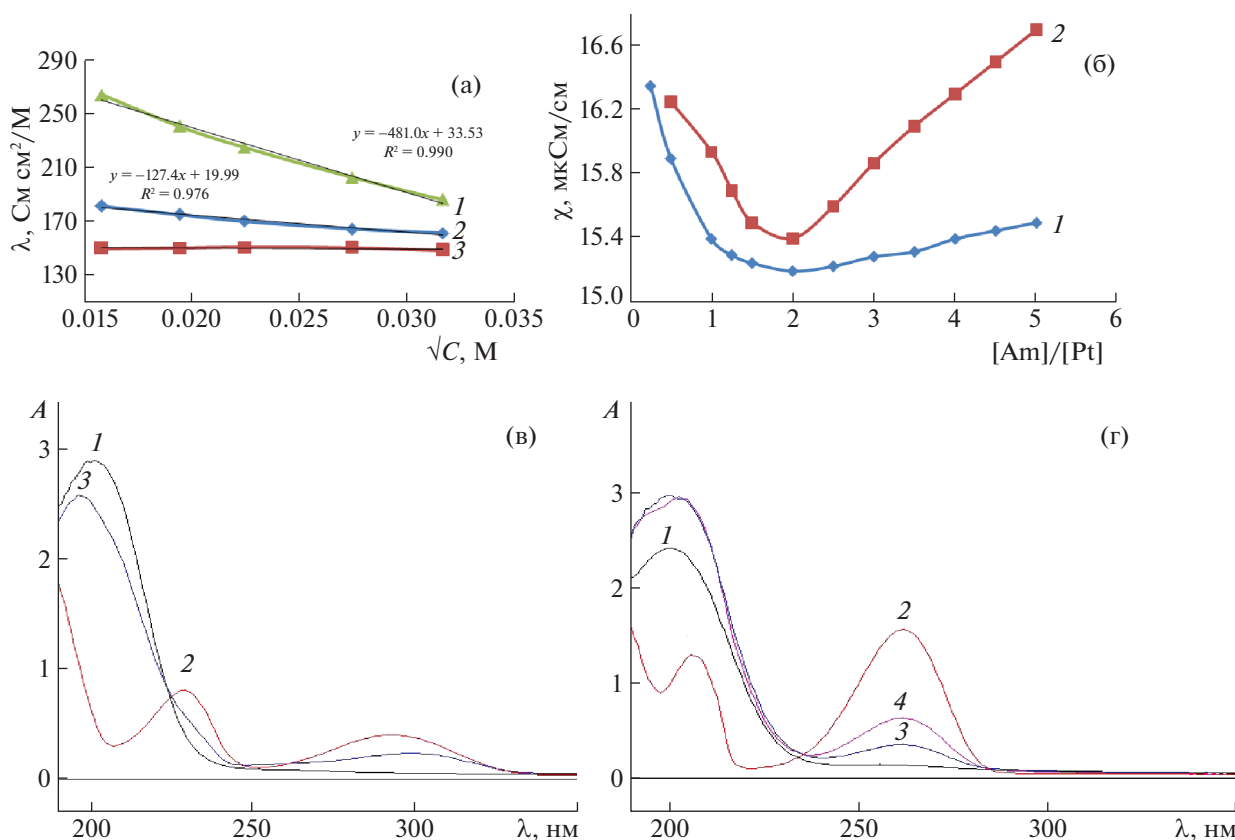
В УФ-области (рис. 1в и г) видны две полосы поглощения свободных 2-АП и 4-АП, обусловленные  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами, при 241 и 296, 229 и 265 нм, соответственно. При взаимодействии Pd(II) с 2-АП наблюдается bathochromic сдвиг длинноволновой полосы и резкое снижение интенсивности полос как при соотношении Am/Pd, равном 2, так и при соотношении, равном 5, если принять за единицу отсчета интенсивность полос свободного амина при концентрации  $1 \times 10^{-4}$  М. Снижение интенсивности полос, но в меньшей степени и без bathochromic сдвига длинноволновой полосы, наблюдается и для 4-АП.

В случае  $K_2[PtCl_4]$  (рис. 2) картина меняется: графики функции  $\lambda = f(\sqrt{C})$  как для 2-АП, так и 4-АП располагаются ниже графика раствора без амина, причем в случае 4-АП удельная электропроводность не зависит от концентрации комплекса (рис. 2а). На графиках функции  $\chi =$

$f(C_{Am}/C_{Pt})$  как для 2-АП, так и 4-АП наблюдается излом при 2, более выраженный в случае 4-АП (рис. 2б). Все это свидетельствует об образовании преимущественно нейтрального комплекса.

В УФ-области (рис. 2в и г) тетрахлорплатинат калия имеет полосу поглощения вблизи 203.4 нм. При взаимодействии с 2-АП эта полоса претерпевает гипсохромный сдвиг с одновременным снижением интенсивности. Одновременно снижается интенсивность полос амина, а длинноволновая полоса претерпевает bathochromic сдвиг. В случае 4-АП сдвиг полос отсутствует, интенсивность полос амина снижается.

При переходе к гексахлорплатинату калия (рис. 3) в УФ-спектрах с 2-АП (рис. 3в) и 4-АП (рис. 3г) при соотношении Am/Pt = 2 наблюдаемая тенденция с изменением положения полос поглощения пиридинового кольца сохраняется: резкое падение интенсивности и bathochromic сдвиг длинноволновой полосы в случае 2-АП. Напротив, в УФ-спектре с 4-АП отсутствует bathochromic сдвиг и падение интенсивности длинноволновой полосы.



**Рис. 2.** Результаты исследования взаимодействия  $K_2[PtCl_4]$  с 2(4)-АП в водном растворе: а) определение молярной электропроводности: 1 –  $K_2[PtCl_4]$ , 2 –  $K_2[PtCl_4]$  с добавкой 2-АП; 3 –  $K_2[PtCl_4]$  с добавкой 4-АП; б) определение удельной электропроводности в зависимости от мольного соотношения металл/амин: 1 –  $K_2[PtCl_4]$  с добавкой 2-АП, 2 –  $K_2[PtCl_4]$  с добавкой 4-АП; УФ-спектры: в) с добавкой 2-АП, г) с добавкой 4-АП: 1 –  $K_2[PtCl_4]$  ( $1 \times 10^{-4}$  М), 2 – амин (2-АП –  $7 \times 10^{-5}$ , 4-АП –  $8 \times 10^{-5}$  М), 3 –  $C_{Am}/C_{Pt} = 2$ , 4 –  $C_{Am}/C_{Pt} = 5$ .

Что касается функций  $\chi = f(C_{Am}/C_{Pt})$ , то излом, как и для Pt(II), наблюдается при соотношении  $C_{Am}/C_{Pt} = 2$ , как в случае 2-АП, так и в случае 4-АП (рис. 3б). Графики функций  $\lambda = f(\sqrt{C})$  в присутствии амина лежат значительно ниже соответствующего графика для гексахлорплатината.

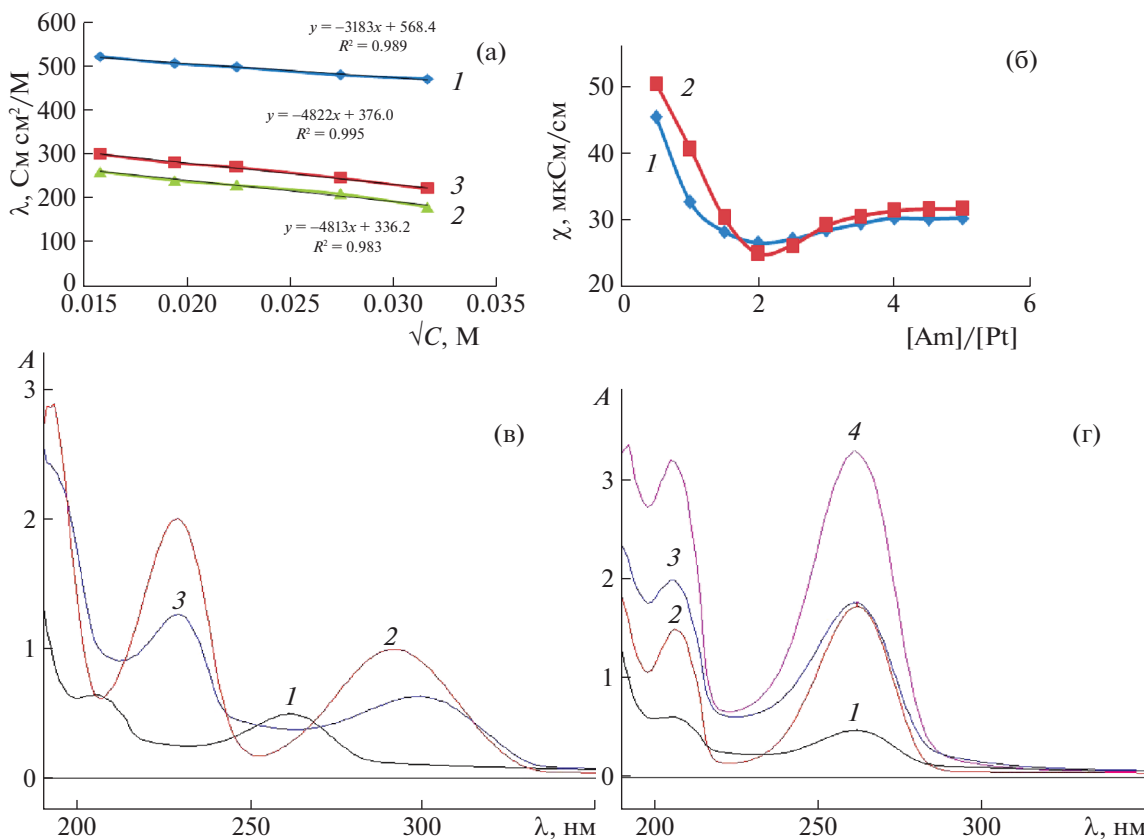
Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что при взаимодействии амин входит во внутреннюю координационную сферу Pd и Pt, так как происходит глубокая перестройка энергетических уровней пиридинового ядра, что находит отражение в УФ-спектрах. Амин координируется к металлу гетероциклическим азотом, причем возможно ступенчатое комплексообразование с входением до четырех молекул амина. Конкретный состав комплекса определяется активностью платинового металла, с одной стороны, и положением аминогруппы в пиридиновом кольце – с другой.

Так, Pd(II), как наиболее активный, образует с 4-АП, как нейтральный, так и катионный комплекс, о чем свидетельствуют изломы на кривой

$\chi = f(C_{Am}/C_{Pt})$  (рис. 1б) и расположение прямой  $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C}$  (рис. 1а) значительно выше таковой при отсутствии амина (возрастает число заряженных частиц при высвобождении  $Cl^-$  из внутренней координационной сферы). При этом доминирует катионный комплекс. В случае 2-АП преобладает нейтральный комплекс, поэтому прямая  $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C}$  располагается ниже остальных (рис. 1а).

Pt(II) проявляет меньшую активность в сравнении с Pd(II). Если принять во внимание расположение графиков функций  $\chi = f(C_{Am}/C_{Pt})$  и  $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C}$  на рис. 2а и б, то можно сделать вывод, что в случае 4-АП доминирует нейтральный комплекс, хотя возможно образование заряженных комплексов в небольших количествах, тогда как с 2-АП, скорее всего, образуется только нейтральный комплекс.

С увеличением степени окисления платины до (IV) тенденция образования только нейтрального комплекса еще более выражена, как для 2-АП, так и 4-АП, что находит отражение в расположе-



**Рис. 3.** Результаты исследования взаимодействия  $K_2[PtCl_6]$  с 2(4)-АП в водном растворе: а) определение молярной электропроводности: 1 –  $K_2[PtCl_6]$ , 2 –  $K_2[PtCl_6]$  с добавкой 2-АП; 3 –  $K_2[PtCl_6]$  с добавкой 4-АП; б) определение удельной электропроводности в зависимости от мольного соотношения металл/амин: 1 –  $K_2[PtCl_6]$  с добавкой 2-АП, 2 –  $K_2[PtCl_6]$  с добавкой 4-АП; УФ-спектры: в) с добавкой 2-АП, г) с добавкой 4-АП: 1 –  $K_2[PtCl_6]$  ( $1 \times 10^{-4}$  М), 2 – амин ( $1 \times 10^{-4}$  М), 3 –  $C_{Am}/C_{Pt} = 2$ ; 4 –  $C_{Am}/C_{Pt} = 5$ .

нии графиков функций  $\chi = f(C_{Am}/C_{Pt})$  и  $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C}$  на рис. 3а и б.

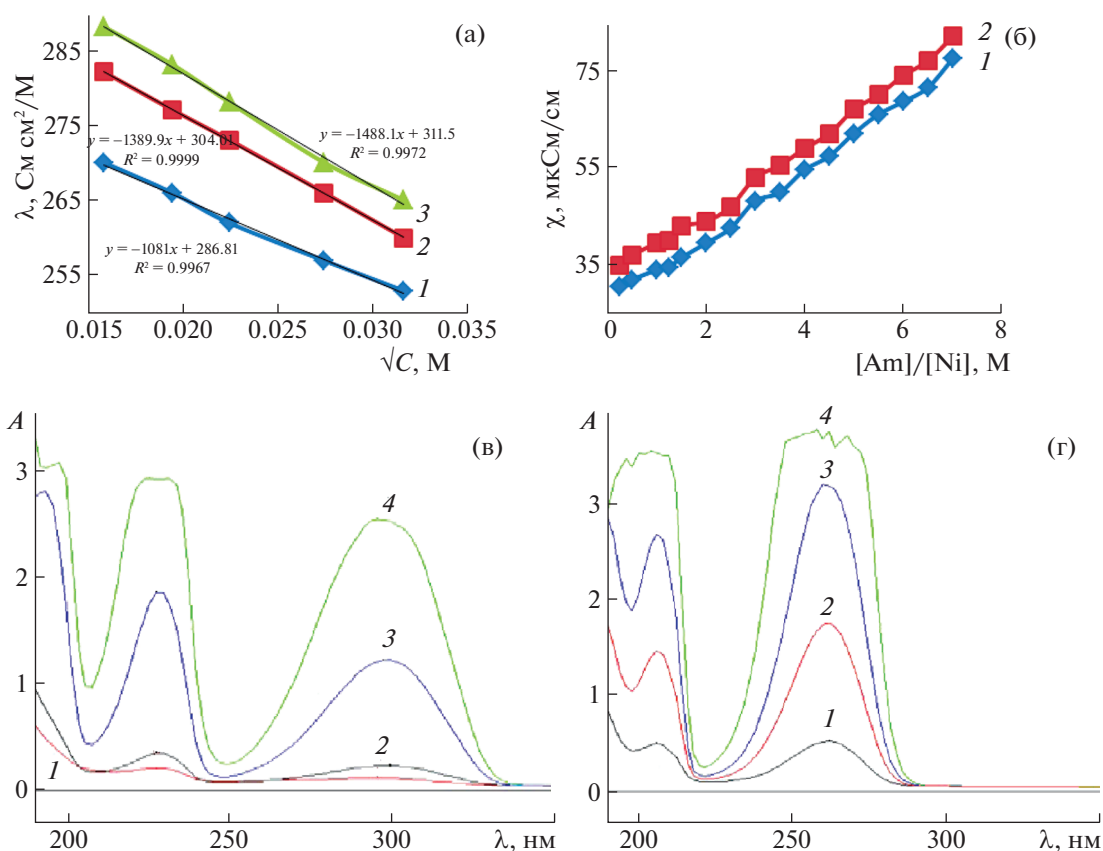
Из сопутствующих элементов особый интерес представляет Ni(II), изовалентный и изоэлектронный Pd(II) и Pt(II). Как следует из результатов кондуктометрии и спектрофотометрии (рис. 4),  $NiCl_2$  с 2(4)-АП в этих условиях комплексов не образует: в УФ-спектрах (рис. 4в и г) добавка амина не приводит к снижению интенсивности полос, напротив, интенсивность растет пропорционально концентрации добавляемого амина. Кроме того, на кривых  $\chi = f(C_{Am}/C_{Ni})$  отсутствуют изломы (рис. 4б), а прямые  $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C}$  с добавкой амина располагаются выше таковой для  $NiCl_2$ . При этом предельная молярная электропроводность  $\lambda_0$  для растворов с амином незначительно отличается от таковой для раствора  $NiCl_2$ , что позволяет отнести эти растворы к электролиты типа 1 : 2.

Аналогичные результаты получены и для других сопутствующих металлов: Mn(II), Co(II),

Fe(II, III). Ниже приведены результаты определения предельной молярной электропроводности растворов хлоридов этих элементов с добавкой амина и без (табл. 1), которые свидетельствуют об

**Таблица 1.** Предельная молярная электропроводность ( $\lambda_0$ ,  $Cm\ cm^2/M$ ) при  $20 \pm 2^\circ C$  растворов хлоридов металлов ( $n = 2, 3$ ), сопутствующих платиновым, в отсутствие и в присутствии 2(4)-АП

Me (n)	$MeCl_n$	$MeCl_n + 2\text{-АП}$	$MeCl_n + 4\text{-АП}$	Тип электролита
Mn(II)	251	270	290	1 : 2
Co(II)	273	292	314	1 : 2
Ni(II)	286	304	311	1 : 2
Fe(II)	328	344	343	1 : 2
Fe(III)	386	391	408	1 : 3
Cu(II)	284	270	267	1 : 2



**Рис. 4.** Результаты исследования взаимодействия NiCl<sub>2</sub> с 2(4)-АП в водном растворе: а) определение молярной электропроводности: 1 – NiCl<sub>2</sub>, 2 – NiCl<sub>2</sub> с добавкой 2-АП; 3 – NiCl<sub>2</sub> с добавкой 4-АП; б) определение удельной электропроводности в зависимости от мольного соотношения металл/амин: 1 – NiCl<sub>2</sub> с добавкой 2-АП, 2 – NiCl<sub>2</sub> с добавкой 4-АП; УФ-спектры: в) с добавкой 2-АП, г) с добавкой 4-АП: 1 – NiCl<sub>2</sub> ( $1 \times 10^{-4}$  М), 2 – 2-АП ( $4 \times 10^{-5}$ ); 4-АП ( $1 \times 10^{-4}$  М), 3 –  $C_{Am}/C_{Ni} = 2$ ; 4 –  $C_{Am}/C_{Ni} = 5$ .

отсутствии заметного взаимодействия этих солей с 2(4)-АП.

В этом ряду Cu(II) занимает особое место (рис. 5). Прямые  $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C}$  в присутствии 2(4)-АП располагаются на графике (рис. 5а) заметно ниже таковой для CuCl<sub>2</sub>. На кривой  $\chi = f(C_{4-АП}/C_{Cu})$  присутствуют слабовыраженные изломы при 2 и 4. В УФ-спектре CuCl<sub>2</sub> с добавкой 2-АП, как и в случае Pd(II), Pt(II), наблюдается снижение интенсивности полос поглощения амина. В то же время тип электролита соответствует 1 : 2. Следовательно, возможно образование катионных комплексов, когда хлорид-ион, в отличие от платиновых металлов, не входит во внутреннюю координационную сферу.

Сделанные выводы по данным кондуктометрии и спектрофотометрии подтверждаются также результатами ИК-спектроскопического исследования комплексов, выделяемых в небольших количествах из водных растворов после концентрирования в роторном испарителе. Получено два

комплекса палладия с 4-АП (1 – нерастворимый при концентрации  $\gtrsim 10^{-3}$  М и 2 – растворимый при концентрации  $\lesssim 10^{-3}$  М), по одному комплексу Pd(II), Pt(II, IV) с 2-АП и Pt(II, IV) с 4-АП. Выделить комплексы сопутствующих металлов не удалось: образующиеся продукты представляли собой гидроокиси с очень низким содержанием органического компонента. В случае Cu(II) удалось выделить продукт с заметным содержанием органического компонента [26]. В спектре наблюдается ряд частот, которые присутствуют в спектре 4-АП, взятого в качестве эталона, однако соотношение полос поглощения в области “скелетных” колебаний ( $1700-1000$  см<sup>-1</sup>) сильно искажено. Скорее всего, в процессе выделения протекают процессы гидролиза комплексов, образующихся в разбавленном водном растворе.

В качестве примера на рис. 6 и 7 приведены ИК-спектры некоторых из выделенных комплексов Pd и Pt, а в табл. 2 и 3 отнесение некоторых частот.



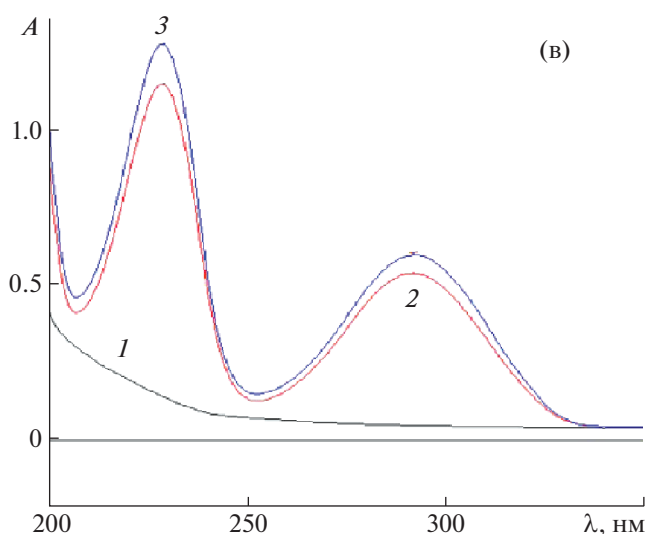
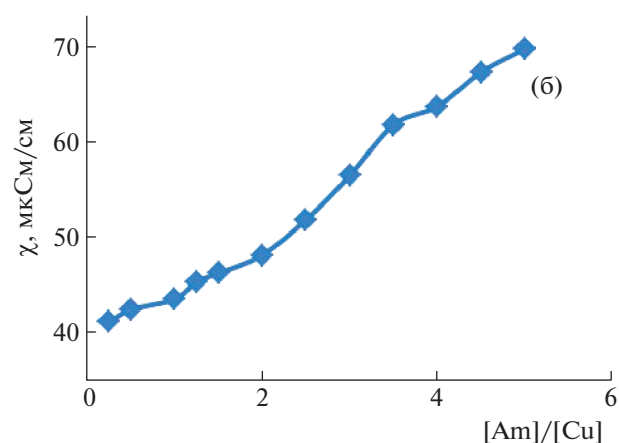
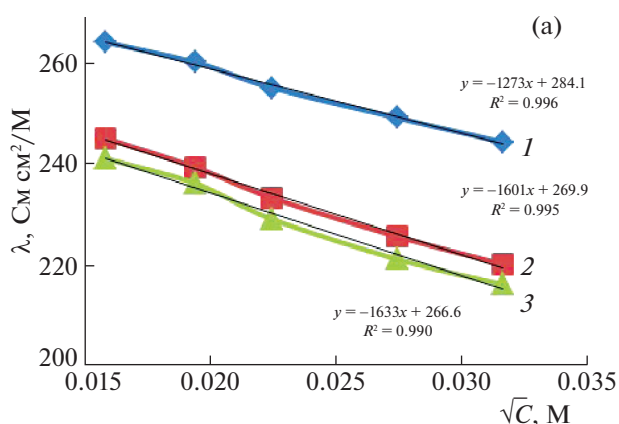
В комплексах с 2-АП повышается  $\nu_{as}$  аминогруппы в ряду Pt (IV)  $\geq$  Pt(II)  $\geq$  Pd(II), а также  $\delta_{пл}$  и  $\delta_{непл}$  на 20–30  $\text{см}^{-1}$ . В пиридиновом кольце повышается  $\nu_{CH}$  на 20–50  $\text{см}^{-1}$ , а  $\nu_{CN}$ ,  $\nu_{CC}$ ,  $\delta_{CCN}$  не претерпевают значительных изменений. Напротив, в комплексах с 4-АП все частоты аминогруппы резко повышаются на 80–200  $\text{см}^{-1}$ , повышаются также и все частоты пиридинового кольца. Это свидетельствует о том, что распределение электронной плотности в комплексе зависит от положения аминогруппы в пиридиновом кольце. Возможно, в случае комплексов с 4-АП доминирует дативное взаимодействие металл-лиганд.

В литературе описаны комплексы Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) с 2-АП (L) состава  $\text{MeL}_2\text{Cl}_2$ , которые синтезировали смешением этанольных растворов солей соответствующих металлов с 2-АП ( $\text{Me/L} = 1 : 2$ ). Комплексы выделены в твердом состоянии в виде кристаллов или мелкокристаллических порошков [27, 28]. Сравнением частот валентных колебаний NH свободных молекул 2-АП (3030–3470  $\text{см}^{-1}$ ) с частотами валентных колебаний координированных лигандов (3025–3490  $\text{см}^{-1}$ ) показало, что они не только не понижаются, а наоборот, даже повышаются. Частоты колебаний гетероцикла около 800–865, 1000–1080, 1180–1240, 1560–1600  $\text{см}^{-1}$  также несколько повышаются. Сделан вывод, что 2-АП координируется металлом по атому азота гетероцикла.

Известны также комплексы Ni(II), Pd(II) и Pt(II) с 2-октиламинопиридином (2-ОАП) [29]. Комплексы палладия и платины хорошо растворимы в хлороформе, значительно хуже в дихлорэтане и ацетоне, практически не растворимы в спирте, четыреххлористом углероде и бензоле. Напротив, комплекс никеля хорошо растворим в бензоле и четыреххлористом углероде; при растворении в спирте и ацетоне, а также в других координационно-активных растворителях он разрушается. Синтезированные соединения исследованы с помощью электронной, ИК, ПМР и рентгеноэлектронной спектроскопии. Предложена структура комплексов с внутримолекулярной водородной связью.

Аналогичную структуру можно предположить и для выделенных комплексов Pd(II) и Pt(II) с 2-АП, что, возможно, объясняет значительно меньший сдвиг валентных частот аминогруппы в сравнении с аналогичными комплексами с 4-АП (рис. 8).

Результаты исследования взаимодействия ионов металлов с 2(4)-АП в условиях, приближенных к процессам экстракции, позволяют обсудить специфику такого типа лигандов. Все исследованные ионы металлов можно выстроить в



**Рис. 5.** Результаты исследования взаимодействия  $\text{CuCl}_2$  с 2(4)-АП в водном растворе: а) определение молярной электропроводности: 1 –  $\text{CuCl}_2$ , 2 –  $\text{CuCl}_2$  с добавкой 2-АП; 3 –  $\text{CuCl}_2$  с добавкой 4-АП; б) определение удельной электропроводности в зависимости от мольного соотношения  $\text{Cu}/4\text{-АП}$ ; в) УФ-спектр: 1 –  $\text{CuCl}_2$  ( $1 \times 10^{-4}$  М), 2 – 2-АП ( $1 \times 10^{-4}$  М), 3 –  $C_{2\text{-АП}}/C_{\text{Cu}} = 2$ .

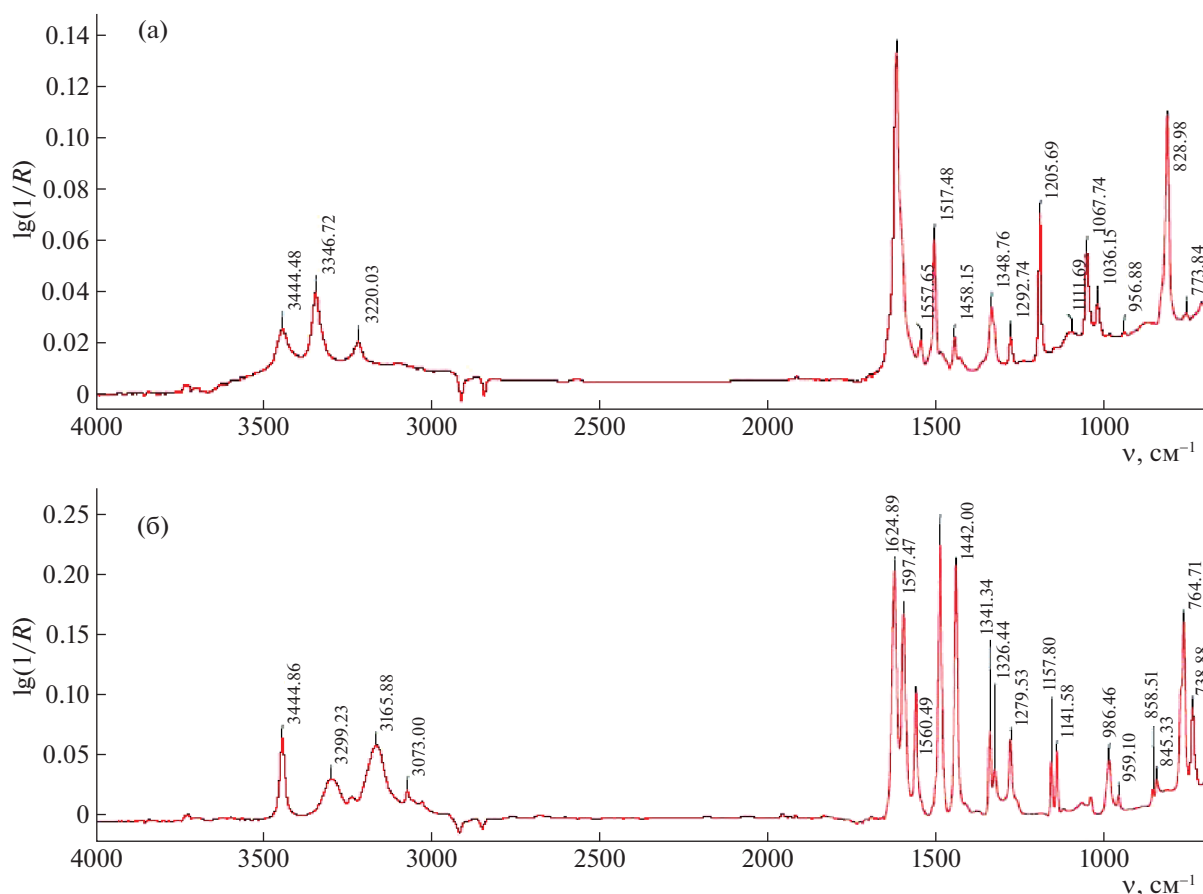
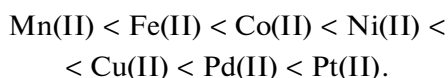


Рис. 6. ИК-спектр комплекса Pd(II) с 2-АП (а) в сравнении со свободным амином (б).

следующий ряд по увеличению “мягкости” акцептора (табл. 4):



Как следует из экспериментальных данных, в этом ряду увеличивается способность к образова-

Таблица 2. Отнесение некоторых частот ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ИК-спектрах комплексов палладия и платины с 2-АП

Фрагмент молекулы	Тип колебания	2-АП	Pd(II)	Pt(II)	Pt(IV)
Аминогруппа	$\nu_s$	3444	3444	3420	3395
	$\nu_{as}$	3299	3346	3326	3320
	$\delta_{\text{плоск}}$	1489	1517	1517	1530
	$\delta_{\text{неплоск}}$	764	828	842	998
Пиридиновое кольцо	$\nu_{\text{CN}}$	3165	3220	3095	3217
	$\nu_{\text{CN}}$	3073			
	$\nu_{\text{CN}}$	1624	1629	1603	1651
	$\nu_{\text{CC}}$	1279	1205	1249	1199
	$\delta_{\text{CCN}}$	1141	1036	1153	998

нию координационно-сольватированных комплексов с 2(4)-АП, что можно объяснить специфичностью ароматических аминов к мягким ионам металлов даже при экстракции из кислых растворов. Это обусловлено природой атома азота в ароматических аминах. Из анализа литературных данных следует, что свободная пара электронов на гетероциклическом атоме азота у 2(4)-аминопиридинов имеет более выраженный  $\pi$ -характер за счет делокализации электронной плотности по ароматическому кольцу с одновременной подкачкой электронной плотности с аминного азота на гетероциклический азот.

Именно поэтому 2(4)-АП образуют прочные координационные связи с ионами платиновых металлов, имеющими соответствующие по энергетике акцепторные орбитали, и менее прочные комплексы с Ni(II) и другими 3d-элементами.

Все это указывает на “мягкую” природу 2(4)-АП как лиганда. Если воспользоваться классификацией Пирсона, то свободный амин следует отнести к “мягким” основаниям, протонированный – к “мягким” кислотам. К мягким и промежуточным основаниям относятся и другие ароматические амины, в то время как алифатиче-



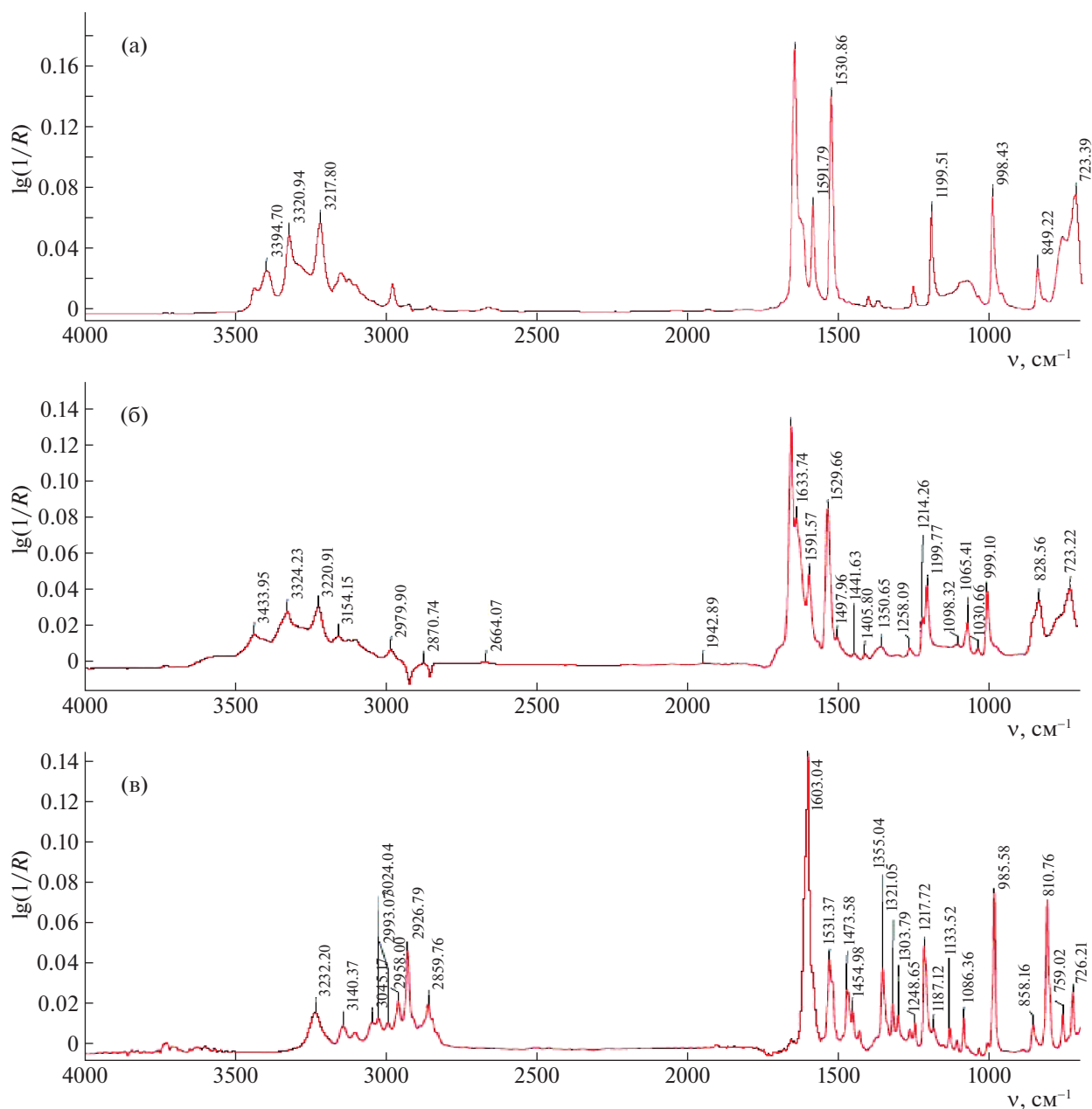


Рис. 7. ИК-спектр комплексов Pt(II) (а), IV (б) с 4-АП в сравнении со свободным амином (в).

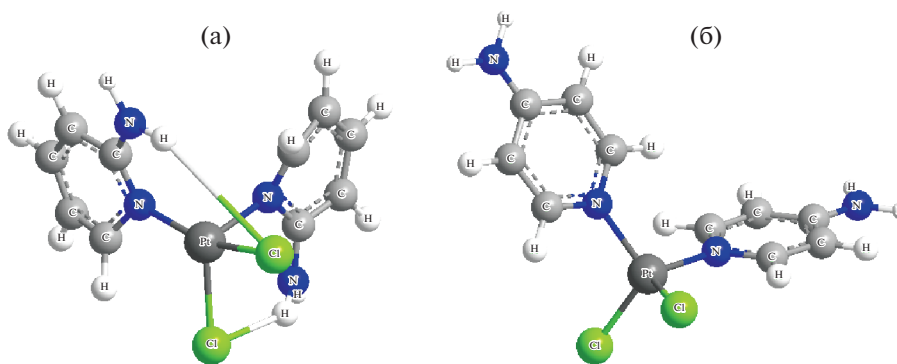


Рис. 8. 3D-Структуры комплексов Pt(II): а – 2-АП, б – 4-АП.

**Таблица 3.** Отнесение некоторых частот ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах комплексов палладия и платины с 4-АП

Фрагмент молекулы	Тип колебания	4-АП	Pd(II)		Pt(II)	Pt(IV)
			1	2		
Аминогруппа	$\nu_{\text{ss}}$	3232	3420	3390	3394	3343
	$\nu_{\text{as}}$	3140	3324	3324	3321	3324
	$\delta_{\text{плоск}}$	1356	1486	1589	1530	1529
	$\delta_{\text{неплоск}}$	810	842	994	998	999
Пиридиновое кольцо	$\nu_{\text{CH}}$	2926	3094	3215	3217	3220
		2859		3139		
	$\nu_{\text{CN}}$	1603	1627	1649	1651	1651
	$\nu_{\text{CC}}$	1217	1256	1198	1199	1199
	$\delta_{\text{CCN}}$	985	1110	1104	999	1098

**Таблица 4.** Параметры мягкости по Клопману ( $E_n^*$ ) и нормальные окислительно-восстановительные потенциалы ( $E_r^*$ ) некоторых катионов металлов [30, 31]

Me( <i>q</i> )	$I_{q+1}$ , эВ	$I_q$ , эВ	$R^0$ , Å	$E_n^*$ , эВ	$E_r^*$ , В
Hg(II)	10.43	18.75	1.05	-4.40	+0.85
Pt(II)	8.96	18.54	0.90	-2.80	+1.20
Pd(II)	8.33	19.42	0.79	-2.40	+0.99
Cu(II)	7.72	20.29	0.68	-1.80 (-1.60)	+0.34
Pb(II)	7.42	15.03	1.17	-1.25	-0.13
Sn(II)	7.33	14.60	1.02	-0.30 (-1.15)	-0.14
Cd(II)	8.99	16.90	0.92	-1.60 (-1.15)	-0.40
Ni(II)	7.63	18.15	0.74	-0.70	-0.23
Zn(II)	9.39	17.96	0.70	-0.60	-0.80
Co(II)	7.86	17.05	0.78	-0.40	-0.28
Fe(II)	7.90	16.18	0.80	-0.10	-0.44
Mn(II)	7.43	15.64	0.80	+0.20	-1.19

Примечание: в скобках приведены значения параметра мягкости катионов, скорректированные по окислительно-восстановительному потенциалу, которые лучше отвечают их химическому поведению [31].

ские амины – “жесткие” основания. Фактором, ответственным за “мягкое” или “жесткое” поведение амина, следует считать энергетическое и пространственное расположение верхней донорной орбитали атома азота. Энергетику взаимодействия металл-амин и реализующийся в итоге химизм комплексообразования в водной фазе в зависимости от природы амина, металла и кислотности раствора можно рассмотреть с позиции квантовой теории возмущенных молекулярных орбиталей (ВМО) [30, 32].

Предпочтительное образование ассоциата или координационно-сольватированного соединения зависит от результата конкурентного процесса взаимодействия амина и протона, с одной сто-

роны, и иона металла – с другой. Количественная сторона этого процесса в первом приближении выражается основным уравнением теории ВМО [30]. В зависимости от относительного вклада кулоновской или ковалентной составляющей в энергию взаимодействия металл-азот образуется ионный ассоциат или координационно-сольватированное соединение.

Координация амина металлом в присутствии протона возможна только в том случае, если вклад ковалентной составляющей значительно больше, чем кулоновской. Вклад ковалентной составляющей тем больше, чем выше энергия донорной и чем ниже энергия акцепторной орбитали амина и иона металла, соответственно. Эти энергетические параметры взаимодействующих орбиталей в рамках ВМО характеризуются орбитальной электроотрицательностью донора и акцептора по Клопману [30]. Кроме того, ковалентная составляющая повышается с протяженностью донорной орбитали амина.

Если речь идет о природе амина, то координироваться металлом в присутствии протона способны только амины с низкой орбитальной электроотрицательностью неподеленной пары электронов (ОЭНПЭ), которая зависит от валентного состояния атома азота в молекуле амина. ОЭНПЭ азота уменьшается с увеличением  $\rho$ - и  $\pi$ -характера неподеленной пары электронов, то есть с уменьшением энергии донорной орбитали и с увеличением ее заселенности [30, 31]. Следовательно, ОЭНПЭ азота уменьшается при переходе от алифатических аминов к анилинам и далее к гетероароматическим аминам. В этом же ряду возрастает “мягкость” аминов и их способность взаимодействовать с ионами платиновых металлов с образованием координационно-сольватированных соединений.

В свою очередь, взаимодействовать с образованием координационно-сольватированных соединений в кислых растворах способны только ионы металлов с высокой орбитальной электроотрицательностью по Клопману [30]. Так, большинство ионов цветных металлов в водном растворе имеют низкую орбитальную электроотрицательность и не образуют в присутствии протона координационно-сольватированных соединений. Напротив, ионы платиновых металлов в водных растворах обладают высокой орбитальной электроотрицательностью, поэтому могут взаимодействовать с ароматическими аминами в кислых растворах с образованием координационно-сольватированных соединений.

Таким образом, специфика взаимодействия ионов платиновых металлов с 2(4)-АП в условиях их экстракционного выделения из водных растворов, содержащих сопутствующие ионы цветных металлов и железа, состоит в том, что эти

ароматические амины образуют прочные координационно-сольватированные комплексы только с ионами платиновых металлов. Это позволяет использовать их аналоги с длинным углеводородным радикалом для экстракционного концентрирования платиновых металлов из сложных по составу растворов гидрометаллургии [33, 34].

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов. Работа выполнена при поддержке Министрства образования и науки Российской Федерации № 0851-2020-0035.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борщ Н.А. / Теория и практика экстракционных методов. Отв. ред. Алимарин И.П., Багреев В.В. М.: Наука, 1985. С. 111.
2. Suryavanshi V.J., Anuse M.A., Pawar R.R., Mulik G.N. // *Analyt. Methods*. 2015. V. 7. № 6. P. 2497. <https://doi.org/10.1039/C4AY03045A>
3. Борщ Н.А., Петрухин О.М., Соколов А.Б. и др. // *Журн. неорган. химии*. 1981. Т. 26. № 3. С. 734.
4. Борщ Н.А., Петрухин О.М. // *Журн. аналит. химии*. 1978. Т. 33. № 11. С. 2181.
5. Suryavanshi S.J., Patil M.M., Kokare A.N. et al. // *J. Chinese Chem. Soc.* 2016. V. 63. № 8. P. 694. <https://doi.org/10.1002/jccs.201500541>
6. Suryavanshi V.J., Patil M.M., Zanje S.B. et al. // *Separat. Sci. and Technology*. 2016. V. 51. № 10. P. 1690. <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1177076>
7. Suryavanshi V.J., Patil M.M., Mulik G.N. et al. // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 2. P. 257. <https://doi.org/10.1134/S003602361702019X>
8. Kore G.D., Patil S.A., Anuse M.A. et al. // *J. Radioanalyt. and Nucl. Chem.* 2016. V. 310. № 1. P. 329. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4857-7>
9. Sandip V.M., Prakash P.W., Anuse M.A. // *J. Serb. Chem. Soc.* 2008. V. 73. № 4. P. 435. <https://doi.org/10.2298/JSC0804435M>
10. Sandip V.M., Prakash P.W., Anuse M.A. // *Ibid.* 2010. V. 75. № 8. P. 1099. <https://doi.org/10.2298/JSC090630072M>
11. Mahamuni S.V., Kolekar S.S., Wadgaonkar P.P. et al. // *J. Iran. Chem. Soc.* 2009. V. 6. № 1. P. 200. <https://doi.org/10.1007/BF03246521>
12. Mandhare A.M., Anuse M.A., Kolekar S.S. // *Ind. J. Chem. Technology*. 2011. V. 18. № 6. P. 475.
13. Mandhare A.M., Han S.H., Anuse M.A. et al. // *Arab. J. Chem.* 2015. V. 8. № 4. P. 456. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.01.026>
14. Noronha L.E., Kamble G.S., Kolekar S.S. et al. // *Ind. J. Chem. Technology*. 2013. V. 20. № 7. P. 252.
15. Noronha L.E., Kamble G.S., Kolekar S.S. et al. // *Inter. J. Chem. Science Technology*. 2013. V. 3. № 1. P. 15–24.
16. Mane C.P., Mahamuni S.V., Kolekar S.S. et al. // *Arab. J. Chem.* 2016. V. 9. № 2. P. 1420. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.03.021>
17. Noronha L.E., Kamble G.S., Kolekar S.S. et al. // *Int. J. Analyt. and Bioanalyt. Chem.* 2013. V. 3. № 1. P. 27.
18. Mane C.P., Anuse M.A. // *J. Chinese Chem. Soc.* 2008. V. 55. P. 807. <https://doi.org/10.1002/jccs.200800121>
19. Mane C.P., Anuse M.A. // *J. Hazard Mater.* 2008. V. 152. № 3. P. 1146. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.119>
20. Rajehdre V., Kolekar S.S., Anuse M.A. // *J. Saudi Chem. Soc.* 2015. V. 19. № 1. P. 46. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.12.016>
21. Серегина И.Ф., Петрухин О.М., Формановский А.А. и др. // *Докл. АН СССР*. 1984. Т. 275. № 2. С. 385.
22. Борщ Н.А., Агеева Л.С., Фролова А.Ю. // *Журн. физ. химии*. 2019. Т. 93. № 5. С. 661. <https://doi.org/10.1134/S0036024419050066>
23. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: справочник / под общ. ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. С. 339.
24. Демидова Е.Н., Драчев А.И., Борщ Н.А. // *Координац. химия*. 2008. Т. 34. № 10. С. 797. <https://doi.org/10.1134/S1070328408100151>
25. Худякова Т.А. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. М.: Химия, 1976.
26. Евстратикова И.А., Фалалеева В.Н. Естественно-научные, инженерные и экономические исследования в технике, промышленности, медицине и сельском хозяйстве. Материалы I Молодежной научно-практической конференции с международным участием. Белгород: ИД Белгород НИУ БелГУ, 2017. С. 498.
27. Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я., Джашиашвили Т.К. и др. // *Координац. химия*. 1982. № 8. С. 1493.
28. Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я., Марченкова Т.Г. и др. // Там же. 1987. № 2. С. 215.
29. Борщ Н.А., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. и др. // Там же. 1981. Т. 7. № 8. С. 1242.
30. Клопман Г.И. *Am. Chem. Soc.* // 1968. V. 90. P. 223.
31. Борщ Н.А. // Дис. канд. хим. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1978. С. 184.
32. Клопман Г.И. Реакционная способность и пути реакций. М.: Мир, 1977. 384 с.
33. Борщ Н.А., Петрухин О.М. *Журн. аналит. химии*. 1978. Т. 33. № 9. С. 1805.
34. Борщ Н.А., Петрухин О.М. Авт. свид. SU 687073 A1, 25.09.1979. Заявка № 2502576 от 04.07.1977.