ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ЭНТАЛЬПИЯ АНИОННОГО ОБМЕНА ХЛОРИД-ПИРИДИНКАРБОКСИЛАТ НА АНИОНИТЕ АВ-17-8

© 2019 г. Г. Н. Альтшулер^{*a*,*}, Е. В. Остапова^{*a*}, О. Г. Альтшулер^{*a*,*b*}

^аФедеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук, Кемерово, Россия

^bКемеровский государственный университет, Кемерово, Россия * e-mail: altshulerh@gmail.com Поступила в редакцию 20.04.2018 г.

Выполнены микрокалориметрические измерения теплот обмена анионов Cl⁻ на анионы никотиновой, изоникотиновой, дипиколиновой и цинхомероновой кислот на сильноосновном анионите AB-17-8 при 298 К. Определены парциальные и стандартные энтальпии сорбции анионов пиридинкарбоновых кислот из водных растворов на Cl-форму анионита AB-17-8. Значения стандартных энтальпий находятся в интервале 3–14 кДж/моль и увеличиваются в последовательности: никотинат, изоникотинат, анион дипиколиновой кислоты, анион цинхомероновой кислоты.

Ключевые слова: энтальпия, анионный обмен, анионит AB-17-8, пиридинкарбоновые кислоты **DOI:** 10.1134/S0044453719040034

В последнее время интенсивно исследуются физико-химические свойства пиридинкарбоновых кислот. Наиболее изучена никотиновая (пиридин-3-карбоновая) кислота, так как она играет решающую роль в биологических системах, поскольку выступает в качестве важного предшественника окислительно-восстановительных коферментов – никотинамилаленинлинуклеотила и никотинамидадениндинуклеотидфосфата ключевых компонентов в клеточных метаболических реакциях [1]. Неуклонно растет мировой спрос на никотиновую кислоту и ее производные от 8500 тонн в год в 1980-х годах до 40000 тонн в 2000-х годах [2-4]. Прогноз [5] на 2020 год -100000 тонн. Изоникотиновую (пиридин-4-карбоновую) кислоту используют в качестве сырья в производстве ряда противотуберкулезных препаратов и антидепрессантов [6, 7]. Дипиколиновая (пиридин-2,6-дикарбоновая) кислота – прекурсор ангиопротекторных препаратов типа пармидина. Описано применение дипиколиновой кислоты для создания протон проводящих материалов [8], для ингибирования коррозии и дезактивации ядерных реакторов [9]. Цинхомероновая (пиридин-3,4-дикарбоновая) кислота – прекурсор никотиновой и изоникотиновой кислот.

Нами показана возможность иммобилизации никотиновой и изоникотиновой кислот в наноконтейнерах на основе сульфированных сетчатых полимеров [10], исследованы механизм и кинетика их сорбции на сильнокислотных катионитах (сульфокатионите КУ-2-8, сульфированном поликаликсарене) [11], на сильноосновном анионообменнике AB-17-8 [12].

В данной работе выполнены микрокалориметрические измерения теплот ионного обмена хлорид-ионов на анионы никотиновой, изоникотиновой, цинхомероновой и дипиколиновой кислот на сильноосновном анионите AB-17-8. Определены парциальные и стандартные энтальпии сорбции анионов пиридинкарбоновых кислот на Cl-форму анионита AB-17-8 из водных растворов.

Процесс анионного обмена хлорид-пиридинкарбоксилат можно представить уравнением

$$[C_{6}H_{5}CH_{2}N(CH_{3})_{3}]^{+}Cl^{-} + Py - COO^{-} =$$

$$= \overline{[C_{6}H_{5}CH_{2}N(CH_{3})_{3}]^{+}Py - COO^{-}} + Cl^{-},$$
(1)

где $[C_6H_5CH_2N(CH_3)_3]^+$ – ионогенная группа анионита AB-17-8, Ру–СОО[–] – анион пиридинкарбоновой кислоты. Черта обозначает фазу анионита.

Термодинамические характеристики процесса анионного обмена (1) во многом определяются кислотно-основными равновесиями пиридинкарбоновых кислот. На схеме приведены кислотно-основные равновесия в водных растворах никотиновой кислоты



Кислота	<i>K</i> ₁ , дм ³ /моль	lg K_1	<i>К</i> ₂ , дм ³ /моль	lg K ₂
Никотиновая [13]	5.26×10^4	4.72	98.0	1.99
Изоникотиновая [14]	7.75×10^4	4.89	50.25	1.7
Цинхомероновая [13]	6.33×10^4	4.8	502	2.7
Дипиколиновая [13]	3.40×10^4	4.532	74.1	1.87

Таблица 1. Константы протонирования пиридинкарбоновых кислот

$$K_1 = \frac{[\text{HL}]}{[\text{H}][\text{L}]}, \quad K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{L}]}{[\text{H}][\text{HL}]},$$
 (2)

где K_1 , K_2 — константы протонирования; [H] — концентрация протона; L — анион пиридиндикарбоновой кислоты; HL — цвиттерион; H₂L — катион. Значения констант протонирования пиридинкарбоновых кислот в водных растворах приведены в табл. 1.

Молярные доли ионных форм пиридинкарбоновых кислот (x_L , x_{HL} , x_{H_2L}) в растворе могут быть рассчитаны из системы уравнений (2) и уравнения материального баланса. На рис. 1 представлены зависимости $x_L(pH)$, $x_{HL}(pH)$, $x_{H_2L}(pH)$ для никотиновой кислоты. Процессы анионного обмена хлорид—пиридинкарбоксилат (1) изучены при концентрации анионов пиридинкарбоновых кислот, превышающей концентрацию катионов и молекул в растворе (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сильноосновной анионит AB-17-8 имеет гелевую структуру, содержит бензилтриметиламмониевые ионогенные группы на матрице сополимера стирола и 8% дивинилбензола. Полная ди-



Рис. 1. Зависимости молярной доли ионных форм никотиновой кислоты от pH раствора: $1 - x_L$, $2 - x_{HL}$, $3 - x_{H_2L}$.

намическая ионообменная емкость анионита AB-17-8 по 0.1 М КОН составляла 2.7 мг-экв на грамм Cl-формы сухого полимера. Динамическая ионообменная емкость при сорбции анионов пиридинкарбоновых кислот из 0.01 М водных растворов – 2.7 мг-экв/г.

Никотиновая (пиридин-3-карбоновая) кислота соответствовала требованиям Международной фармакопеи [15], содержала не менее 99.0% основного вещества. Изоникотиновая (пиридин-4карбоновая) кислота фирмы "ВЕКТОН", содержала 99.0% основного вещества. Дипиколиновая кислота получена по методике [16] (т. пл. 232– 233° С, Найдено (%): С, 50.65; Н, 3.02; N, 9.35, $C_7H_5NO_4$. Вычислено (%): С, 50.29; Н, 3.02; N, 8.38). Цинхомероновая кислота получена по методике [17] (т. пл. 258–260° С. Найдено (%): С, 50.62; Н, 3.15; N, 8.48, $C_7H_5NO_4$. Вычислено (%): C, 50.29; H, 3.02; N, 8.38).

Тепловые эффекты (*Q*) ионообменных процессов (1) измеряли с помощью дифференциального микрокалориметра ДАК 1-1А с аналоговоцифровым преобразователем в режиме автоматической компенсации термо-ЭДС за счет эффекта Пельтье при температуре 298 К с использованием стандартных (контрольной и измерительной) ампул из нержавеющей стали емкостью 6 мл.

Поверка калориметра выполнена по измерению энергии тепловыделения в режиме подключения калиброванных встроенных в калориметр мощностей 70 и 233 мкВт. Погрешность измерения тепловыделения составляла 1%. Чувствительность калориметра в режиме автоматической компенсации термо-ЭДС — 0.02 В/Вт. Микрокалориметр градуировали по растворению в воде химически чистого хлористого рубидия, обладающего высокой молекулярной массой. В расчетах использовали справочное [18]

значение $\Delta_{\rm aq} H^0_{\rm RbCl} = 17.01 \pm 0.03$ кДж/моль.

При измерении тепловых эффектов сорбции анионов пиридинкарбоновых кислот в измерительную ампулу помещали 5.3 мл 0.01-0.05 М водного раствора калиевой соли пиридинкарбоновой кислоты (рН 7-7.5), а в контрольную ампулу – 5.3 мл воды. В измерительную ампулу вводили $(1-3) \times 10^{-2}$ г набухшего анионита AB-17-8 в СІ-форме и регистрировали тепловой поток. При измерении тепловых эффектов десорбции анионов пиридинкарбоновых кислот в измерительную ампулу помещали 5.3 мл 0.01-0.05 М водного раствора NaCl, а в контрольную ампулу – 5.3 мл воды. В измерительную ампулу вводили (1-3) × × 10⁻² г набухшего анионита АВ-17-8 в форме пиридинкарбоновой кислоты и регистрировали тепловой поток. Тепловые потоки составляли 10⁻⁶-10⁻⁴ Вт. При определении значений тепло-

ЭНТАЛЬПИЯ АНИОННОГО ОБМЕНА

$C_{\rm Py-COO^{-}},$ моль/кг		т. Г	$\overline{x}_{\mathrm{Py-COO^{-}}}$		0. Дж	<i>∧Н.</i> кЛж/моль		
исходная	конечная		исходная	конечная	2,	, , , , , , , , , , , , , , , , ,		
Обмен Cl [−] ↔ анион цинхомероновой кислоты								
0	1.01	0.0078	0	0.37	0.147	18.5		
0	1.44	0.0117	0	0.53	0.27	16.0		
0	1.80	0.0186	0	0.67	0.58	17.4		
0	2.4	0.0095	0	0.87	0.28	12.6		
2.7	1.31	0.0194	1	0.48	-0.30	11.0		
2.7	1.53	0.0154	1	0.57	-0.159	9.7		
2.7	2.4	0.0671	1	0.89	-0.21	10.7		
	Обмен Cl [−] ↔ анион дипиколиновой кислоты							
0	1.47	0.0128	0	0.54	0.083	4.4		
0	2.1	0.0116	0	0.79	0.093	3.7		
0	2.4	0.0135	0	0.90	0.175	5.3		
2.7	1.30	0.0150	1	0.482	-0.159	7.2		
2.7	1.33	0.0130	1	0.49	-0.102	5.8		
	Обмен Cl [−] ↔ изоникотинат							
0	0.62	0.0203	0	0.23	0.029	2.3		
0	0.97	0.0180	0	0.36	0.019	1.1		
0	1.15	0.0229	0	0.42	0.046	1.75		
2.7	1.18	0.0096	1	0.44	-0.068	4.6		
2.7	1.28	0.0112	1	0.47	-0.052	3.2		
	Обмен Cl [−] ↔ никотинат							
0	1.09	0.0175	0	0.40	0.025	1.3		
0	1.33	0.0120	0	0.49	0.024	1.5		
2.7	0.79	0.0133	1	0.29	-0.105	4.1		
2.7	0.95	0.0091	1	0.35	-0.053	3.3		
2.7	1.69	0.0122	1	0.62	-0.068	5.5		
2.7	1.83	0.0089	1	0.68	-0.032	4.1		

Таблица 2. Тепловые эффекты ионного обмена $Cl^- \leftrightarrow Py-COO^-$ на анионите AB-17-8

Обозначения: $C_{\rm Py-COO^-}$ – концентрация аниона Py-COO⁻ в анионите, m – масса анионита, $(\bar{x}_{\rm Py-COO^-})$ – молярная доля аниона Py-COO⁻ в анионите, Q – теплота обмена $Cl^- \leftrightarrow Py-COO^-$, ΔH – дифференциальная энтальпия обмена $Cl^- \rightarrow Py-COO^-$.

вого эффекта ионообменного процесса выполняли не менее трех измерений.

Количество сорбированной или десорбированной кислоты рассчитывали по изменению ее концентрации в растворе до и после калориметрических измерений. Концентрацию пиридинкарбоновых кислот в растворах определяли с помощью спектрофотометра СФ-46 при $\lambda = 262.7$ нм и рН 6.86 (фосфатный буфер).

В табл. 2 приведены основные параметры экспериментов по определению тепловых эффектов

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 93 № 4 2019

ионного обмена Cl $^- \leftrightarrow$ Py–COO $^-$ на анионите AB-17-8 при 298 K.

В качестве примера на рис. 2 приведена баллистическая кривая, отражающая мощность теплового потока в ходе процесса обмена анионов Cl[–] на анионы дипиколиновой кислоты в AB-17-8 при изменении концентрации аниона в полимере от 0 до 1.47 моль/кг (табл. 2).

Дифференциальные (парциальные) энтальпии анионного обмена хлорид—пиридинкарбоксилат (ΔH) рассчитывали как отношение измеренной теплоты ионного обмена (Q) к числу мо-



Рис. 2. Мгновенное значение выходной ЭДС калориметра, пропорциональное мгновенной мощности теплового потока в процессе обмена анионов Cl⁻ на анионы дипиколиновой кислоты в AB-17-8 при изменении концентрации аниона в полимере от 0 до 1.47 моль/кг при 298 К (баллистическая кривая).

лей сорбированного аниона. Ошибка определения парциальной энтальпии не превышала 1.6 кДж/моль. Стандартные энтальпии анионного обмена ($\Delta_r H_{298}^0$) хлорид-анионов на анионы пиридинкарбоновых кислот в анионите AB-17-8 при 298 К получены интегрированием соответствующих дифференциальных энтальпий по составу полимера в пределах от $\overline{x}_{\rm Py-COO^-} = 0$ до $\overline{x}_{\rm Py-COO^-} = 1$ по уравнению

$$\Delta_{\rm r} H_{298}^0 = \int_0^1 \Delta H d\bar{x}_{\rm Py-COO^-},$$
 (3)

где $\overline{x}_{\rm Py-COO^-}$ — молярная доля пиридинкарбоксилата в анионите.

Полученные интегральные величины $\Delta_r H_{298}^0$ являются стандартными энтальпиями ионного обмена, так как теплоты смешения и различия в теплосодержании между 0.05 М растворами солей пиридинкарбоновых кислот и хлоридов калия, натрия меньше, чем экспериментальные ошибки.

Расчеты энтальпий образования $\Delta_{\rm f} H_{298}^0$ возможных структур анионов пиридинкарбоновых кислот, катиона бензилтриметиламмония проведены методом РМ7 в рамках программы МОРАС 2016, полученной с web-узла: www.openmopac.net, на компьютере на базе процессора Intel(R) Core (TM) i5-2310 CPU @ 2.9 GHz 2.9 GHz.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифференциальные энтальпии ΔH процессов обмена хлорида на анионы пиридинкарбоновых кислот в анионите АВ-17-8 приведены на рис. 3 в виде точек на серединах отрезков, отражающих изменение молярной доли анионов пиридинкарбоновых кислот в полимере при измерении теплового эффекта. Как видно (табл. 2, рис. 3), сорбция анионов пиридинкарбоновых кислот сопровождается поглощением тепла. десорбция пиридинкарбоксилатов – выделением тепла. Для каждого бинарного обмена $Cl^- \rightarrow Pv - COO^$ дифференциальные энтальпии прямого процесса (1), рассчитанные по экспериментальным данным, полученным как при сорбции, так и при десорбции пиридинкарбоксилата, укладываются на единую линейную зависимость $\Delta H(\overline{x}_{Py-COO^{-}})$ (рис. 3). Все зависимости $\Delta H(\overline{x}_{Py-COO^{-}})$ описываются уравнениями прямых с хорошими коэффициентами корреляции. Например, для обмена хлорид → анион цинхомероновой кислоты функция $\Delta H(\overline{x}_{P_{V}-COO^{-}})$ описывается уравнением

$$\Delta H = -11.0(\overline{x}_{Pv-COO^{-}}) + 19.5$$

с коэффициентом корреляции -0.91; для обмена хлорид \rightarrow никотинат - уравнением $\Delta H =$ $5.48(\bar{x}_{Py-COO^-}) + 0.18$ с коэффициентом корреляции 0.93. Прямолинейность функций $\Delta H(\bar{x}_{Py-COO^-})$ отражает аддитивный вклад парциальных мольных энтальпий ионного обмена компонентов системы в общее изменение дифференциальной энтальпии анионного обмена (1).

В табл. 3 приведены стандартные энтальпии анионного обмена, рассчитанные по экспериментальным данным микрокалориметрии процесса (1), и стандартные энтальпии модельной реакции

$$[C_{6}H_{5}CH_{2}N(CH_{3})_{3}]^{+}CI^{-} + Py - COO^{-} =$$

= [C_{6}H_{5}CH_{2}N(CH_{3})_{3}]^{+}Py - COO^{-} + CI^{-}, (4)

полученные по результатам квантово-химических расчетов стандартных энтальпий образования реагентов в вакууме. Реакция (4) моделирует процесс анионного обмена (1) без учета сольватации реагентов в фазах анионита и раствора.

Стандартная энтальпия анионного обмена (1) по данным микрокалориметрических измерений (табл. 3) увеличивается в последовательности: никотинат, изоникотинат, анион дипиколиновой кислоты, анион цинхомероновой кислоты. В этой же последовательности увеличивается $\Delta_r H_{298}^0$ модельной реакции (4). Вероятно, изменение энергии взаимодействия анионов с ионогенной группой анионита AB-17-8 вносит определя-

582





Рис. 3. Дифференциальные энтальпии ионного обмена хлорид-анионов в анионите AB-17-8 на анионы цинхомероновой кислоты (*1*); дипиколиновой кислоты (*2*); изоникотиновой кислоты (*3*); никотиновой кислоты (*4*) из водных растворов при 298 К.

ющий вклад в энтальпию анионного обмена хлорид-пиридинкарбоксилата.

Интересно отметить, что измеренные теплоты анионного обмена хлорид-пиридинкарбоксилат для никотиновой, изоникотиновой, дипиколиновой кислот находятся в интервале 3—5 кДж/моль, что составляет примерно 25 Дж/г. Следовательно, анионный обмен с их участием, например в трансмембранных процессах в биологических системах, не должен оказывать существенную тепловую нагрузку на живой организм. Цинхомеро-

Таблица 3. Стандартные энтальпии анионного обмена хлорид-пиридинкарбоксилата на анионите AB-17-8 (I – по данным микрокалориметрии процесса (1), II – квантово-химический расчет процесса (4)

Анион	$\Delta_{ m r} H^0_{298}$, кДж/моль			
	Ι	II		
Никотинат	2.9 ± 0.6	-6.026		
Изоникотинат	3.0 ± 0.8	-4.469		
Анион дипиколиновой кислоты	5.2 ± 0.9	-4.311		
Анион цинхомероновой кислоты	14.0 ± 1.6	42.055		

новая кислота, имеющая значительную энтальпию при сорбции из водных растворов Clформой анионита, в химиотерапии не используется.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект АААА-А17-117041910146-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Smith K.E., Callahan M.P., Gerakines P.A. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 1. P. 136.
- Shimizu S. Vitamins and Related Compounds: Microbial Production, in Biotechnology: 2nd completely rev. ed. / Ed. H.-J. Rehm, G. Reed, A. Puhler, P. J. W. Stadler. Weinheim: VCH, 2001. V. 10. P. 320–327.
- 3. *Weissermel K., Arpe H.-J.* Industrial Organic Chemistry, 4th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 491 p.
- 4. *Cantarella M., Cantarella L., Gallifuoco A. et al.* // Enzyme Microb. Technol. 2008. V. 42. P. 222–229.
- Goncalves Elsa M., Bernardes Carlos E.S., Diogo Hermi'nio P. et al. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 5475.
- Van Loenhout-Rooyackers J.H., Veen J. // Neth. J. Med. 1998. V. 53. P. 7.
- Машковский М.Д. Лекарственные средства. 14-е изд., перераб., испр. и доп. М.: ООО "Издательство Новая волна", 2002. Т. 1. 540 с.
- 8. *Ramezanipoura F., Aghabozorga H., Shokrollahib A. et al.* // J. Mol. Struct. 2005. V. 779. № 1–3. P. 77.
- 9. Chatterjee M., Maji M., Ghosh S., Mak T.C.W. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. P. 3641.
- Остапова Е.В., Шкуренко Г.Ю., Лырщиков С.Ю., Альтиулер Г.Н. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 48. № 10. С. 37.
- 11. Альтиулер Г.Н., Шкуренко Г.Ю., Остапова Е.В., Альтиулер О.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 7. С. 1177.
- 12. Альтиулер Г Н., Остапова Е.В., Малышенко Н.В., Альтиулер О.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 10. С. 1854.
- 13. The IUPAC Stability Constants Database, http:// www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm.
- 14. *Albert A., Sergeant E.P.* The determination of ionization constants: a laboratory manual. London; New York: Chapman and Hall, 1984. 218 p.
- 15. The International Pharmacopoeia, Fifth Edition, http://apps.who.int/phint/en/p/docf.
- Black G., Depp E., Corson B.B. // J. Org. Chem. 1949. V. 14. P. 14.
- Lindenstruth A.F., VanderWerf C.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 3020.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982. Т. 4. Кн. 1. С. 442.