

УДК 544.35

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ИЗОМЕРИИ ПИРИДИНМОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ИХ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 г. Е.Ю. Тюнина^{а, *}, Г.Н. Тарасова^а

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Российская академия наук, Иваново, 153045, Россия

**E-mail: tey@isc-ras.ru*

Поступила в редакцию 28.06.2023

После доработки 28.09.2023

Принята к публикации 04.10.2023

Методом денсиметрии исследованы особенности межмолекулярных взаимодействий структурных изомеров пиридинмонокарбонной кислоты (РА, NA, INA) в водных буферных растворах при изменении температуры от 288.15 К до 313.15 К. На основе экспериментальных значений плотности растворов определены кажущиеся молярные объемы пиколиновой (РА), никотиновой (NA) и изоникотиновой (INA) кислот в буферном растворе (рН 7.4), концентрационные зависимости которых носят линейный характер. Определены парциальные молярные объемы и расширяемости при бесконечном разбавлении, а также их производные по температуре, значения которых свидетельствуют о структурно-разрушающем поведении изомеров PyCOOH в буферных растворах. Выявлено, что подобное воздействие на структуру буферного раствора уменьшается в ряду $\text{РА} \rightarrow \text{NA} \rightarrow \text{INA}$, а буферный раствор INA относится к более структурированным системам среди исследуемых растворов.

Ключевые слова: плотность, кажущийся молярный объем, парциальный молярный объем, расширяемость, изомеры пиридинмонокарбонной кислоты, фосфатный буфер.

DOI: 10.31857/S0044453724030105, **EDN:** QPIGNR

Важнейшими представителями шестичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом являются азотсодержащие гетероциклы, к которым относится пиридин и его производные [1–3]. Среди них выделяются биологически активные монокарбонные производные пиридина. В зависимости от положения карбоксильной группы в пиридиновом кольце различают 2-, 3- и 4-пиридинмонокарбонные кислоты, которые известны как пиколиновая (РА), никотиновая (NA) и изоникотиновая (INA) кислоты соответственно.

Пиридинкарбонные кислоты и их производные являются ценным сырьем для производства фармацевтических препаратов, агрохимикатов, красителей, косметики и др. [4–6], что стимулирует исследование их физико-химических и биологических свойств как экспериментальными, так и теоретическими методами [7, 8–11]. Особый интерес вызывает изучение

влияния региоизомерии на различные их физико-химические свойства [6, 11–14].

Пиколиновая и изоникотиновая кислоты по своим свойствам отличаются от никотиновой кислоты. Так, растворимость в воде изоникотиновой кислоты в ~10 раз меньше, чем никотиновой кислоты [7]. В результате влияния гетероатома пиридинкарбонные кислоты являются более сильными кислотами, чем бензойная кислота [15]. В молекулах пиколиновой и изоникотиновой кислот карбоксильная группа находится в сопряжении с гетероатомом (азотом), поэтому эти кислоты проявляют более сильные кислотные свойства, чем никотиновая кислота [3]. Эффект региоизомерии проявляется и в том, что молекула пиколиновой кислоты имеет три наиболее стабильных конформера (один с внутримолекулярной водородной связью и два без водородной связи), никотиновая кислота может существовать в двух

конформерах, различающихся ориентацией карбоксильной группы, тогда как описан только один стабильный конформер для изоникотиновой кислоты [16].

Вследствие наличия в структуре молекул кислотного ($-\text{COOH}$) и основного ($-\text{N}=\text{}$) центров пиридинмонокарбоновые кислоты являются амфотерными соединениями. В кристаллическом состоянии и частично в растворах они существуют в виде цвитте-рионов. Следует отметить, что функциональная активность пиридинкарбоновых кислот может зависеть от природы сольватационных взаимодействий в растворах. Наиболее чувствительными к изменению сольватации (гидратации) молекул растворенных веществ и их взаимодействий в водном растворе под действием температуры и кислотности среды являются объемные свойства растворов [17]. До настоящего времени влияние структурной изомерии пиридинкарбоновых кислот на объемные характеристики их буферных растворов не исследовано, несмотря на важность этих эффектов при оценке реакционной способности молекул органических соединений, а также на актуальность использования буферных систем (pH 7.4), приближающих раствор к физиологически значимым средам [18, 19]. Задачей настоящего исследования является использование методов денсиметрии для выявления особенностей межмолекулярных взаимодействий PA, NA, INA в водном буферном растворе (pH 7.4) и влияния на них изомерии молекул PyCOOH в широком интервале температур и концентраций. Обсуждение рассчитанных кажущихся молярных объемов и предельных парциальных молярных объемов и их температурных производных проведено на основе рассмотрения взаимодействий растворенное вещество – растворитель и растворенное вещество – растворенное вещество в рамках подходов Фрэнкса, Гэрни и Хеплера [20–22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали никотиновую (NA), пиколиновую (PA) и изоникотиновую (INA) кислоты (табл. 1). Образцы сушили при 356 К в вакуумном шкафу в течение 48 ч непосредственно перед использованием. Исследования проводили в водном буферном

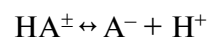
растворе, содержащем $0.0416 \text{ моль/кг}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ и $0.2049 \text{ моль/кг}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$, при pH 7.4. Значения pH растворов фиксировали цифровым pH-метром Mettler Toledo, модель Five-Easy. Все растворы приготовлены весовым методом, с использованием весов Sartorius-ME215S (с точностью взвешивания $1 \times 10^{-5} \text{ г}$). Погрешность приготовления растворов нужной концентрации не превышала $\pm 2 \times 10^{-4} \text{ моль/кг}^{-1}$.

Измерения плотности исследуемых растворов выполнены на цифровом вибрационном денсиметре DMA-5000M (Anton Paar, Австрия) при температурах: 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 и 313.15 К. Два встроенных платиновых термометра Pt100 в сочетании с элементами Пельтье обеспечивали термостатирование образца внутри ячейки с погрешностью $5 \times 10^{-3} \text{ К}$. Перед каждой серией измерений проводили калибровку ячейки сухим воздухом и дважды дистиллированной дегазированной водой при атмосферном давлении. Денсиметр обладает точностью измерения $\pm 1.0 \times 10^{-3} \text{ кг м}^{-3}$ и воспроизводимостью $\pm 3.0 \times 10^{-3} \text{ кг м}^{-3}$. Подробное описание процедуры измерения дано ранее [24]. Стандартная погрешность измерения плотности исследуемых растворов не превышала $\pm 6 \times 10^{-3} \text{ кг м}^{-3}$.

Экспериментальные данные по плотности (ρ) исследуемых растворов приведены в табл. 2–4. Как видно из таблиц, значения ρ уменьшаются с температурой и возрастают с концентрацией пиридинкарбоновой кислоты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

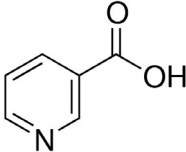
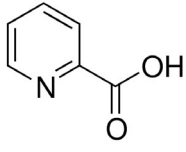
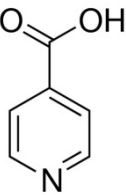
В водных растворах пиридинкарбоновые кислоты (NA, PA, INA) могут участвовать в кислотно-основных равновесиях и находиться в трех формах в зависимости от кислотности среды [15, 23]:



На рис. 1 представлены диаграммы долевого распределения ионных форм исследуемых пиридинкарбоновых кислот при изменении pH среды, полученные с помощью программы «RRSU», в основу которой заложен модифицированный метод Бринкли [25–27].

Показано, что они существуют преимущественно в катионной форме $[\text{H}_2\text{A}^{+}]$ в области

Таблица 1. Физико-химические характеристики и структура пиридинмонокрбоновых кислот

Вещество	M^a	CAS № ^б	Производитель	Содержание основного вещества ^в
Никотиновая кислота 	123.11 $pK_{a,1}^0 = 2.05 \pm 0.3^r$ $pK_{a,2}^0 = 4.81 \pm 0.03^r$	59-67-6	Sigma-Aldrich, Germany	³ 0.98
2-Пиколиновая кислота 	123.11 $pK_{a,1}^0 = 0.85 \pm 0.03^d$ $pK_{a,2}^0 = 5.15 \pm 0.05^d$	98-98-6	Aldrich	³ 0.99
Изоникотиновая кислота 	123.11 $pK_{a,1}^0 = 1.76 \pm 0.03^d$ $pK_{a,2}^0 = 4.89 \pm 0.05^d$	55-22-1	Aldrich	0.99

^a молекулярная масса, (кг кмоль⁻¹)^б регистрационный номер Chemical Abstract Service^в массовая доля (как указано производителем)^г константы ионизации никотиновой кислоты ($T = 298.15$ К, $I = 0$) [15]^д константы ионизации пиколиновой и изоникотиновой кислот ($T = 298.15$ К, $I = 0$) [23]**Таблица 2.** Плотность (ρ , г см⁻³) водных буферных растворов пиколиновой кислоты (РА) при разных концентрациях и температурах

m , моль/кг ⁻¹	288.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
0	1.030205	1.027540	1.025604	1.023352	1.022179
0.0035	1.030289	1.027617	1.025677	1.023419	1.022242
0.0070	1.030362	1.027687	1.025743	1.023479	1.022298
0.0103	1.030420	1.027742	1.025794	1.0123527	1.022343
0.0122	1.030455	1.027779	1.025825	1.023556	1.022372
0.0172	1.030533	1.027845	1.025884	1.023611	1.022426
0.0202	1.030560	1.027886	1.025919	1.023647	1.022461
0.0252	1.030600	1.027923	1.025958	1.023678	1.022490
0.0300	1.030618	1.027945	1.025991	1.023719	1.022522

Примечание. Состав фосфатного буфера: 0.0416 моль/кг⁻¹ NaH₂PO₄ / 0.2049 моль/кг⁻¹ Na₂HPO₄, pH 7.4. Концентрация компонентов буфера выражена в молях растворенного вещества на 1 кг чистой воды. Концентрация РА (m) выражена в молях растворенного вещества на 1 кг растворителя (буфера).

Таблица 3. Плотность (ρ , г см⁻³) водных буферных растворов никотиновой кислоты (НА) при разных концентрациях и температурах

m , моль/кг ⁻¹	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
0.0000	1.030205	1.028839	1.027540	1.025604	1.023352	1.022179
0.0076	1.030394	1.029017	1.027711	1.025769	1.023511	1.022331
0.0099	1.030442	1.029063	1.027756	1.025812	1.023551	1.022369
0.0125	1.030488	1.029105	1.027800	1.025848	1.023578	1.022397
0.0180	1.030571	1.029187	1.027871	1.025911	1.023650	1.022466
0.0200	1.030592	1.029211	1.027884	1.025921	1.023651	1.022469
0.0220	1.030606	1.029226	1.027907	1.025945	1.023660	1.022471
0.0249	1.030626	1.029240	1.027921	1.025950	1.023680	1.022490
0.0299	1.030646	1.029247	1.027931	1.025985	1.023703	1.022510
0.0319	1.030649	1.029250	1.027936	1.025981	1.023712	1.022520

Примечание. Состав фосфатного буфера: 0.0416 моль/кг⁻¹ NaH₂PO₄ / 0.2049 моль/кг⁻¹ Na₂HPO₄, pH 7.4. Концентрация компонентов буфера выражена в молях растворенного вещества на 1 кг чистой воды. Концентрация НА (m) выражена в молях растворенного вещества на 1 кг растворителя (буфера).

Таблица 4. Плотность (ρ , г см⁻³) водных буферных растворов изоникотиновой кислоты (INA) при разных концентрациях и температурах

m , моль/кг ⁻¹	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
0.0000	1.030205	1.028839	1.027540	1.025604	1.023352	1.022179
0.0069	1.030327	1.028955	1.027646	1.025705	1.023448	1.022270
0.0099	1.030367	1.028991	1.027684	1.025741	1.023482	1.022299
0.0125	1.030397	1.029021	1.027711	1.025764	1.023505	1.022325
0.0179	1.030448	1.029065	1.027757	1.025813	1.023550	1.022361
0.0200	1.030472	1.029082	1.027765	1.025818	1.023552	1.022366
0.0219	1.030474	1.029084	1.027767	1.025820	1.023554	1.022369
0.0249	1.030481	1.029093	1.027775	1.025829	1.023558	1.022374
0.0301	1.030505	1.029109	1.027792	1.025834	1.023570	1.022388

Примечание. Состав фосфатного буфера: 0.0416 моль/кг⁻¹ NaH₂PO₄ / 0.2049 моль/кг⁻¹ Na₂HPO₄, pH 7.4. Концентрация компонентов буфера выражена в молях растворенного вещества на 1 кг чистой воды. Концентрация INA (m) выражена в молях растворенного вещества на 1 кг растворителя (буфера).

(1.5–2.0) pH; при pH >6 – в анионной форме [A⁻]; при pH от 2.5 до 5.7 – в форме цвиттер-ионов [HA[±]], которые находятся в равновесии с молекулярной формой [HA]. Таким образом, в исследуемом водном фосфатном буферном растворе с pH 7.4 изомеры РуСООН принимают преимущественно форму анионов.

Экспериментальные значения плотности буферных растворов, содержащих пиридинокарбоновые кислоты, позволили вычислить кажущийся молярный объем изомеров РуСООН (V_ϕ) по уравнению [28]:

$$V_\phi = 1000(\rho_0 - \rho)/\rho\rho_0m + M/\rho, \quad (1)$$

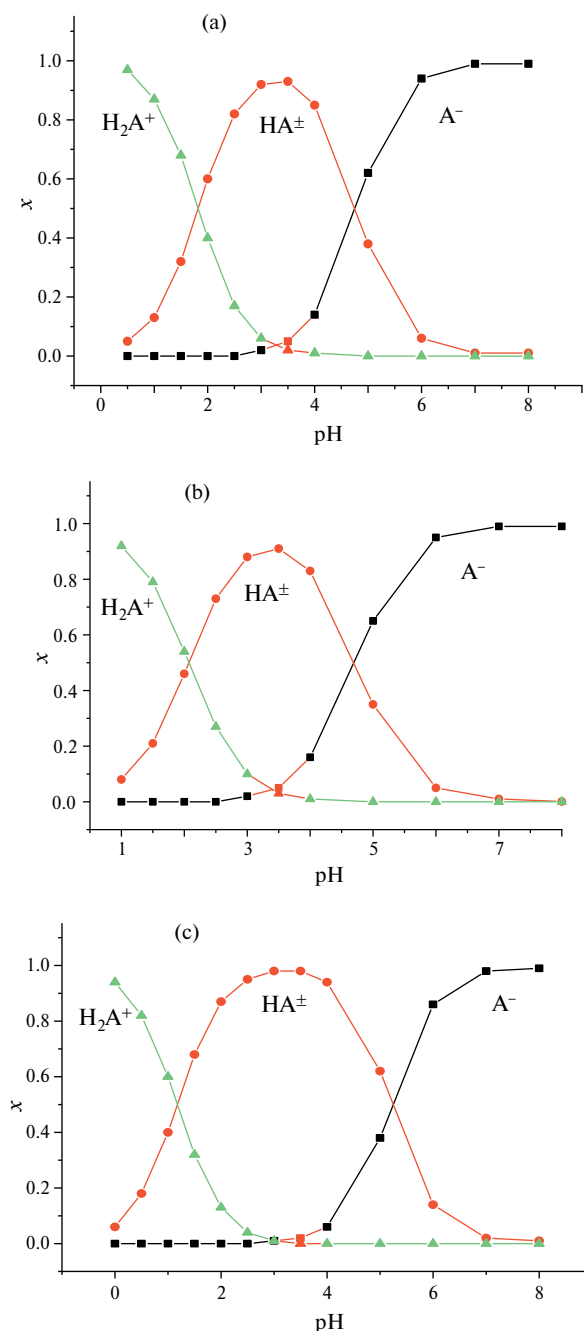


Рис. 1. Диаграммы мольно- долевого распределения ионных форм изомеров пиридинкарбоновой кислоты в зависимости от pH водного раствора: INA (а), NA (б), PA (в) (при $T = 298.15$ К, $I = 0$).

где ρ_0 и ρ — плотности растворителя (буфера) и раствора (PyCOOH — буфер) (г/см^{-3}), m — молярная концентрация растворенного вещества PyCOOH (моль/кг^{-1}), M — его молекулярная масса. На рис. 2 представлены полученные зависимости $V_\phi = f(m)$ для исследуемых бинарных систем (PyCOOH — буфер). Кажущийся молярный объем изомеров V_ϕ увеличивается с ростом концентрации PyCOOH и температуры.

На основе результатов исследований объемных свойств водных растворов веществ различной химической природы [29–36] установлено, что для описания концентрационных зависимостей кажущихся молярных объемов V_ϕ в разбавленных водных растворах электролитов преимущественно используют уравнение Редлиха — Майера [37], а в разбавленных водных растворах неэлектролитов (аминокислот, аскорбиновой кислоты, глюкозы, фруктозы, производных мочевины и др.), в основном, применяют уравнение Мэсона [38], которое носит линейный характер. В настоящей работе показано (рис. 2), что линейность зависимости V_ϕ от m сохраняется для изомеров PA, NA и INA в водном буферном растворе в изученном интервале концентраций и при каждой температуре:

$$V_\phi = V_\phi^0 + b_V m, \quad (2)$$

где V_ϕ^0 — предельный кажущийся молярный объем, равный парциальному молярному объему при бесконечном разбавлении, b_V — постоянный коэффициент, соответствующий тангенсу угла наклона прямой. Полученные методом линейной регрессии значения V_ϕ^0 и b_V приведены в табл. 5. В литературе имеются данные по парциальным молярным объемам при бесконечном разбавлении двух пиридинкарбоновых кислот только в водных растворах, значения которых для NA изменяются от $(80.14 \text{ до } 83.73) \times 10^{-6} \text{ м}^3 \text{моль}^{-1}$ в интервале температур $(288.15 - 318.15) \text{ К}$ [29], а для PA определены при $T = 298.15 \text{ К}$: $83.9 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \text{моль}^{-1}$ (из измерений плотности пикнометрическим методом) и $93 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \text{моль}^{-1}$ (методом аддитивности инкрементов молярных объемов) [39].

Коэффициент корреляции (R) уравнения (2) изменялся от 0.965 до 0.994 для изученных систем.

$(\partial V_\phi^0 / \partial T)_p$ вычислено по соотношению: $(\partial V_\phi^0 / \partial T)_p = \beta + 2T\gamma$, где β и γ — константы из $V_\phi^0 = a + bT + gT^2$.

Предельные значения V_ϕ^0 при бесконечном разбавлении чувствительны к гидратации растворенных веществ PA, NA и INA, молекулы которых содержат гидрофильные и гидрофобные фрагменты. Сравнение V_ϕ^0 , полученных для растворов PyCOOH в буфере с аналогичными данными для других веществ в водных растворах [29–36], показало, что положительные

значения V_ϕ подтверждают присутствие взаимодействий между пиридинкарбоновой кислотой и растворителем. В фосфатном буфере (pH 7.4) основной формой существования изомеров $PyCOOH$ является анион ($[A^-]$: 99%, 99% и 98% соответственно для INA, NA и PA); присутствие молекулярной формы незначительно (1% для INA, NA и 2% для PA). Согласно модели Фрэнкса [20] о наличии гидратных сфер вокруг молекул и подходу Гэрни [21] об их перекрывании при взаимодействии растворенных веществ, в исследуемом водном фосфатном буферном растворе гидратированные молекулы $PyCOOH$, содержащие гидратированные неполярные фрагменты и гидратированные полярные ($=N-$, $-C=O$) и зарядные анионные группы ($-COO^-$), могут взаимодействовать с ионами электролита (Na^+ , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}), вблизи которых диполи молекул воды находятся под воздействием электростатических сил, что сопровождается перекрыванием их гидратных сфер и высвобождением части молекул воды в объем раствора. Таким образом, в буферном растворе будут преобладать гидрофильно-гидрофильные, ион-ионные и ион-гидрофильные взаимодействия, которые обусловлены, прежде всего, электростатическими силами и присутствием водородных связей между $PyCOOH$ и компонентами растворителя.

В уравнении (2) коэффициент b_V — эмпирическая константа, величина и знак которой зависят от размера и заряда молекул растворенного вещества, температуры и природы растворителя в исследуемом растворе [29]. Как показано в работах [28, 29, 39, 40], величину b_V можно использовать как меру ион-ионных (растворенное вещество — растворенное вещество) взаимодействий. Полученные коэффициенты b_V положительны, имеют большие значения, чем V_ϕ , и уменьшаются с ростом температуры для исследуемых изомеров $PyCOOH$ в буферном растворе. При изменении положения карбоксильной группы в пиридиновом кольце наблюдается тенденция увеличения значений V_ϕ и понижения значений b_V в ряду $NA \text{ ® } PA \text{ ® } INA$ (табл. 5), что может косвенно указывать на возрастание гидрофильности кислот в том же направлении [29]. По-видимому, *пара*-расположение полярной группы $-COOH$ и гетероатома (N) относительно друг друга в молекуле $PyCOOH$ более благоприятно для гидратации, а не для ион-ионных взаимодействий растворенного вещества.

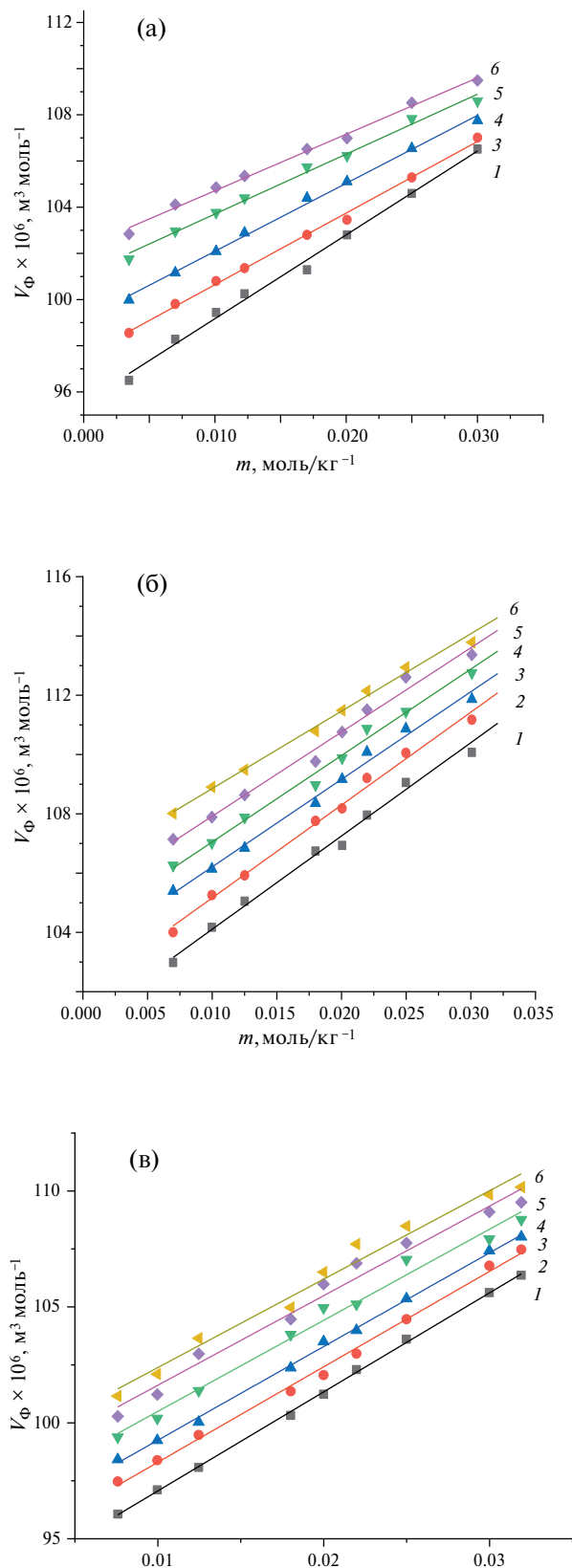


Рис. 2. Концентрационные зависимости кажущихся молярных объемов (V_ϕ) пиколиновой (а), изоникотиновой (б) и никотиновой (в) кислот в водном буферном растворе при температурах: 288.15 (1), 293.15 (2), 298.15 (3), 303.15 (4), 308.15 (5), 313.15 К (6).

Таблица 5. Предельные кажущиеся молярные объемы (V_ϕ^0) никотиновой (NA), пиколиновой (PN) и изоникотиновой (INA) кислот и значения их производных по температуре $(\partial V_\phi^0/\partial T)_p$ в водном буферном растворе при разных температурах

T, K	NA-буфер		PA-буфер		INA-буфер	
	$V_\phi^0 \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$	$(\partial V_\phi^0/\partial T)_p \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$V_\phi^0 \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$	$(\partial V_\phi^0/\partial T)_p \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$V_\phi^0 \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$	$(\partial V_\phi^0/\partial T)_p \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$
288.15	92.79 ± 0.10 (427) ^a	0.280	95.04 ± 0.20 (362) ^a	0.314	100.95 ± 0.21 (314) ^a	0.251
293.15	94.18 ± 0.22 (411) ^a	0.261	96.65 -	0.305	102.03 ± 0.20 (313) ^a	0.236
298.15	95.20 ± 0.23 (404) ^a	0.242	98.12 ± 0.21 (310) ^a	0.288	103.25 ± 0.21 (295) ^a	0.221
303.15	96.53 ± 0.26 (392) ^a	0.221	99.46 ± 0.22 (294) ^a	0.272	104.13 ± 0.22 (291) ^a	0.207
308.15	97.74 ± 0.24 (386) ^a	0.203	101.01 ± 0.25 (269) ^a	0.251	105.07 ± 0.24 (272) ^a	0.192
313.15	98.42 ± 0.25 (378) ^a	0.181	102.10 ± 0.28 (252) ^a	0.240	106.24 ± 0.26 (254) ^a	0.178

^a В скобках приведены значения b_V ($b_V \times 10^6 / \text{м}^3 \text{ моль}^{-2} \text{ кг}$). Относительная погрешность расчета $u_r(b_V) = (2.6 - 3.5)\%$.

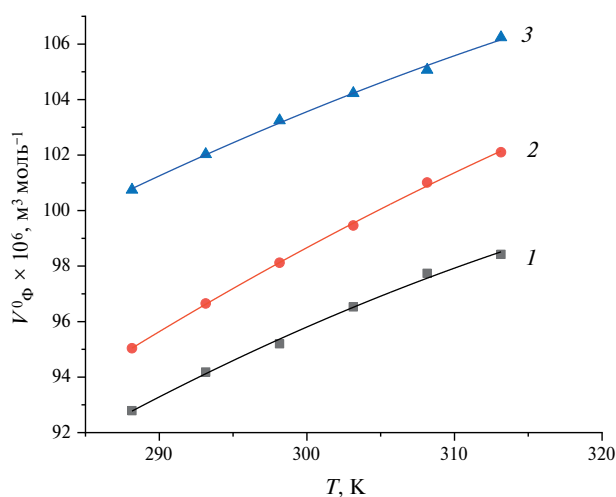


Рис. 3. Температурные зависимости парциальных молярных объемов V_ϕ^0 при бесконечном разбавлении для никотиновой (1), пиколиновой (2) и изоникотиновой (3) кислот в водном буферном растворе (pH 7.4).

Для описания эффектов температуры на парциальные молярные объемы при бесконечном разбавлении V_ϕ^0 использовано уравнение полинома второй степени:

$$V_\phi^0 = \alpha + \beta T + \gamma T^2, \quad (3)$$

где α , β и γ — константы, T — температура. Температурные зависимости $V_\phi^0 = f(T)$ для изомеров PyCOOH в буферном растворе приведены на рис. 3. Увеличение значений V_ϕ^0 с температурой обусловлено не только тепловым расширением, но и высвобождением части электрострикционно сжатой воды из «рыхлых» гидратных сфер анионов PyCOOH , что сопровождается увеличением объема раствора [20, 21, 41].

Дифференцирование уравнения (3) по температуре позволило вычислить парциальные молярные расширяемости (E_ϕ^0) при бесконечном разбавлении по соотношению (4):

$$E_\phi^0 = (\partial^\phi V_\phi^0 / \partial T)_p = \beta + 2\gamma T. \quad (4)$$

Значения коэффициентов уравнения (4) приведены в табл. 6 для исследуемых растворов. Величины E_ϕ^0 , представленные в табл. 5, положительны и понижаются с ростом температуры. Интересно отметить, что повышение температуры сильнее сказывается на изменении парциального молярного объема PA и NA, чем INA, о чем свидетельствуют значения E_ϕ^0 , которые понижаются в ряду $\text{PA} \rightarrow \text{NA} \rightarrow \text{INA}$. Как известно [22,

Таблица 6. Коэффициенты β и γ уравнения (4) и значения температурной производной парциальной молярной расширяемости $(\partial E_{\phi}^{\circ}/\partial T)_{\text{p}}$ для пиридинкарбоновых кислот в водном буферном растворе (pH 7.4)

Система	β , см ³ моль ⁻¹ К ⁻¹	$-\gamma$, см ³ моль ⁻¹ К ⁻²	$-(\partial E_{\phi}^{\circ}/\partial T)_{\text{p}}$, см ³ моль ⁻¹ К ⁻²
NA-буфер	1.4277	0.00191	0.00382
PA-буфер	1.2633	0.00163	0.00326
INA-буфер	1.1036	0.00148	0.00296

42, 43], в структурированных жидкостях первые производные $(\partial^{\circ}V^{\circ}/\partial T)_{\text{p}}$, как правило, меньше, чем для малоассоциированных систем. Можно полагать, что буферный раствор INA относится к более структурированным среди исследуемых систем. Рост температуры сопровождается при этом частичным разрушением структуры раствора, что, по-видимому, и приводит к снижению интенсивности роста парциального молярного объема с температурой.

Соотношение Хеплера:

$$(\partial C_{\text{p}}^{\circ}/\partial P)_{\text{T}} = -T(\partial^2 V_{\phi}^{\circ}/\partial T^2)_{\text{p}} \quad (5)$$

использовано для получения информации о воздействии пиридинкарбоновой кислоты на структуру растворителя [22].

Результаты, полученные ранее авторами [29–36] для водных растворов различных веществ, подтверждают предположение Хеплера о том, что отрицательные значения производной парциальной молярной расширяемости по температуре $(\partial E_{\phi}^{\circ}/\partial T)_{\text{p}} = (\partial^2 V^{\circ}/\partial T^2)_{\text{p}}$ характерны для структурно-разрушающего действия растворенного вещества в растворе, а ее положительные значения отражают структурно-образующее поведение вещества. Полученные нами отрицательные значения $(\partial E_{\phi}^{\circ}/\partial T)_{\text{p}}$, приведенные в табл. 6, указывают на структурно-разрушающую способность исследуемых изомеров PyCOOH, причем их воздействие на структуру буферного раствора уменьшается в ряду NA → PA → INA.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом денсиметрии получены экспериментальные значения плотности растворов трех изомеров пиридинмонокарбоновой кислоты в фосфатном буферном растворе (pH 7.4) в интервале концентраций ~ 0.003 – 0.031 моль/кг⁻¹ и температур 288.15–313.15 К. Рассчитаны кажущиеся молярные объемы (V_{ϕ}) изомеров NA, PA и INA, концентрационные зависимости

которых описываются линейным уравнением. Определены парциальные молярные объемы исследуемых веществ при бесконечном разбавлении (V_{ϕ}°) и значения коэффициентов b_V , которые соответственно увеличиваются и уменьшаются с ростом температуры в буферном растворе. Положительные значения V_{ϕ}° подтверждают присутствие преимущественно электростатических взаимодействий между анионными формами пиридинкарбоновых кислот, ионными компонентами буферного растворителя и молекулами воды без образования комплексов.

Выявлены эффекты структурной изомерии молекул исследуемых веществ на объемные свойства их водных буферных растворов. При изменении положения карбоксильной группы в пиридиновом кольце PyCOOH наблюдается тенденция понижения значений b_V и увеличение значений V_{ϕ}° в ряду NA → PA → INA, что позволяет предположить большую склонность к гидратации изоникотиновой кислоты, в молекуле которой полярные центры (–COOH, = N–) находятся в *пара*-положении, а их *орто*-положение в молекуле никотиновой кислоты более благоприятно для ион-ионных взаимодействий растворенного вещества.

Определены парциальные молярные расширяемости (E_{ϕ}°) и их производные по температуре $(\partial E_{\phi}^{\circ}/\partial T)_{\text{p}}$ при бесконечном разбавлении для исследуемых растворов. Показано, что повышение температуры сильнее сказывается на изменении парциального молярного объема PA и NA, чем INA. Можно полагать, что буферный раствор INA относится к более структурированным системам среди исследуемых растворов. Получены отрицательные значения $(\partial E_{\phi}^{\circ}/\partial T)_{\text{p}}$, которые свидетельствуют о структурно-разрушающей способности исследуемых изомеров PyCOOH, причем такое воздействие на структуру буферного раствора уменьшается в ряду NA → PA → INA.

Измерения плотности выполнены на оборудовании центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» ИХР РАН (<http://www.isc-ras.ru/ru/struktura/ckp>).

Работа выполнена в рамках фундаментальных научных исследований по теме № 122040 500040-6 Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кузьменок Н.М., Михаленок С.Г. Органическая химия. Гетероциклические соединения. Минск: изд-во БГТУ, 2015. 146 с.
- Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И., Зурабян С.Э. Биоорганическая химия. М.: «Гэотар-Медиа», 2011. 416 с.
- Органическая химия: Учебник для вузов / Под ред. В.П. Черных. Харьков: Изд-во НФаУ, 2007. 776 с.
- Lubicova L., Waisser K. // *Ces. Slov Farm.* 1997. V. 46. P. 99.
- Westermarck K., Rensmo H., Lees A.C., Vos J.G., Siegbahn H. // *J. Phys. Chem.* 2002. V. 106B. P. 10108.
- Rao D.R.M., Rawat N., Manna D. et al. // *J. Chem. Thermodynamics* 2013. V. 58. P. 432.
- Abraham M.H., Acree Jr.W.E. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2013. V. 61. P. 74.
- Seifriz I., Konzen M., Paula M.M.S. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 1999. V. 76. P. 153.
- Ramesh G., Reddy B.V. // *J. Mol. Struct.* 2018. V. 1160. P. 271.
- Al-Saif F.A., Al-Humaidi J.Y., Binjawhar D.N. et al. // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1218. P. 128547.
- Swiderski G., Kalinowska M., Wilczewska A.Z. et al. // *Polyhedron*. 2018. V. 150. P. 97.
- Marinković A.D., Drmanić S.Ž., Jovanović B.Ž. et al. // *J. Serb. Chem. Soc.* 2005. V. 70. P. 557.
- Rao D.R.M., Rawat N., Sawant R.M. et al. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2012. V. 55. P. 67.
- Gamov G.A., Kiselev A.N., Aleksandriiskii V.V. et al. // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 242. P. 1148.
- Ashton L.A., Bullock J. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1982. V. 1. P. 1177.
- Koczon P., Dobrowolski J.Cz., Lewandowski W., Mazurek A.P. // *J. Mol. Struct.* 2003. V. 655. P. 89.
- Han F., Chalikian T.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 7219.
- Kumar H., Singla M., Jindal R. // *J. Chem. Thermodynamic*. 2014. V. 70. P. 190.
- Taha M., Lee M.-J. // *J. Chem. Thermodynamic*. 2009. V. 41. P. 705.
- Franks F. *Water: A comprehensive treatise*. V. 3. New York: Plenum Press, 1973.
- Gurney R.W. *Ionic processes in solution*. New York: McGraw Hill, 1953.
- Hepler L.G. // *Can. J. Chem.* 1969. V. 47. P. 4613.
- Lytkin A.I., Badelin V.G., Krutova O.N. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. P. 2235.
- Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2019. V. 131. P. 40.
- Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. 112 с. [V.P. Vasiliev, V.A. Borodin, E.V. Kozlovsky. *Application of PC in chemical analytical calculations*. Moscow: Vysshaya Shkola, 1993.]
- Meshkov A.N., Gamov G.A. // *Talanta*. 2019. V. 198. P. 200.
- Tyunina E.Yu., Krutova O.N., Lytkin A.I. et al. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2022. V. 171. P. 106809.
- Millero F.J., Knox J.H. // *J. Chem. Eng. Data* 1973. V. 18. P. 407.
- Banipal T.S., Singh H., Banipal P.K. et al. // *Thermochem. Acta* 2013. V. 553. P. 31.
- Liu J.L., Hakin A.W., Hedwig G.R. // *J. Chem. Thermodynamics* 2006. V. 38. P. 1640.
- Banik I., Roy M.N. // *J. Mol. Liq.* 2012. V. 169. P. 8.
- Kumar H., Sheetal, Sharma S.K. // *J. Solution Chem.* 2016. V. 45. P. 1.
- Dhal K., Singh S., Talukdar M. // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 361. P. 119578.
- Chakraborty N., Juglan K.C., Kumar H. // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 332. P. 115869.
- Gupta J., Nain A.K. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2020. V. 144. P. 106067.
- Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu. // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 310. P. 113134.
- Redlich O., Meyer D.M. // *Chem. Rev.* 1964. V. 64. P. 221.
- Masson D.O. // *Philosoph. Magazine* 1929. V. 8. P. 218.
- Robinson R.A., Green R.W. // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. P. 1084.
- Dash J.K., Sahu M., Chakraborty M. et al. // *J. Mol. Liq.* 2000. V. 84. P. 215.
- Patyar P., Kaur G. // *J. Solution Chem.* 2022. V. 51. P. 58.
- Крумгальц Б.С., Герцберг Ю.И. и др. // *Журн. физ. химии*. 1971. Т. 45. С. 2352.
- Nain A.K., Neetu P.R. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2013. V. 64. P. 172.