

УДК 544.332.3+544.332.2.031

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ α -АМИНОКИСЛОТ: L-СЕРИНА, L-АРГИНИНА И L-ТИРОЗИНА

В.А. Лукьянова, Т.С. Папина, А.А. Гимадеев*, Е.В. Сагадеев*, В.П. Барабанов*

(кафедра физической химии; e-mail: lukyanova@phys.chem.msu.ru)

В изопериболическом калориметре со статической бомбой определены при 298,15 К энергии сгорания ($\Delta_c U^0$) в кристаллическом состоянии трех α -аминокислот: L-серина (I), L-аргинина (II) и L-тирозина (III). Из этих данных были рассчитаны их энтальпии сгорания ($\Delta_c H^0$) и энтальпии образования ($\Delta_f H^0$). Полученные величины $\Delta_f H^0$ сопоставлены с литературными данными.

Ключевые слова: энтальпия сгорания, энтальпия образования, α -аминокислоты, L-серин, L-аргинин, L-тирозин.

Введение

Аминокислоты являются основной структурной единицей белков, и изучение их термодинамических свойств представляет значительный интерес для медицины и биологии. К настоящему времени имеются экспериментальные данные по энтальпии образования более чем для 20 аминокислот [1], однако значения $\Delta_f H^0$ для некоторых из них, приведенные разными авторами для одного и того же соединения, не всегда согласуются между собой. В данной работе были исследованы три α -аминокислоты: L-серин ($C_3H_7O_3N$ (I)), L-аргинин ($C_6H_{14}O_2N_4$ (II)) и L-тирозин ($C_9H_{11}O_3N$ (III)) для уточнения имеющихся в литературе значений $\Delta_f H^0$ по этим соединениям.

Экспериментальная часть

Образцы аминокислот (I, II, III) получены от фирмы "Sigma-Aldrich". Согласно сертификату, эти образцы имели чистоту 100 мас.% и содержали незначительные количества примесей. Образец I содержал следы металлов в количестве менее 0,023 мас.%, несгораемый остаток (зола) отсутствовал; образец II содержал 0,019 мас.% металлов, 0,005 мас.% серы, 0,0025 мас.% хлора и менее 0,05 мас.% золы. Образец III содержал менее 0,034 мас.% примесей металлов, менее 0,01 мас.% серы, менее 0,01 мас.% хлора и менее 0,05 мас.% золы.

Молекулярные массы аминокислот рассчитаны по атомным массам 2005 г. [2]: $M(I) = 105,09258$, $M(II) = 174,20096$ и $M(III) = 181,18854$; данные по плотности взяты из работы [3]: $d(I) = 1,537$, $d(II) = 1,103$, $d(III) = 1,450$ г·см⁻³. Энергии сгорания иссле-

дованных аминокислот определяли в изопериболическом калориметре со стационарной самоуплотняющейся бомбой, описанном в [4]. Подъем температуры измеряли с помощью медного термометра сопротивления и мостовой схемы [5]; чувствительность измерения температуры составляла $5 \cdot 10^{-5}$ К.

Тепловое значение калориметра с пустой бомбой ($W = 58254,4 \pm 6,8$ Дж/Ом) определяли по эталонной бензойной кислоте в серии из десяти опытов. Ее энергия сгорания в сертифицированных условиях составляла $-26432,5 \pm 1,9$ Дж/г. Погрешности здесь и далее были вычислены как $\pm t \cdot s$ (где t – коэффициент Стьюдента для данной выборки, s – стандартное отклонение) и выражены доверительным интервалом с вероятностью 95%.

Для успешного проведения опытов необходимо было исключить возможность разбрызгивания, а следовательно, и недогорания исследуемых аминокислот во время сжигания [6]. С этой целью в предварительных опытах были подобраны такие условия, в которых происходило спокойное (за отдельным исключением, см. ниже) сгорание аминокислот (I–III). Эти условия заключались в подборе навески аминокислоты, в прессовании ее на гидравлическом прессе, в использовании вспомогательного вещества (бензойной кислоты), в подборе начального давления кислорода в бомбе, а также в использовании платиновой крышки над платиновым тиглем в большинстве опытов с образцами аргинина и тирозина.

Каждый из исследованных образцов хранили в эксикаторе над P_2O_5 в атмосфере аргона. При отбо-

*Казанский государственный технологический университет, Казань, 420015, ул.К.Маркса, 68.

ре навески эксикатор промывали током аргона, пропущенным через склянку с осушителем (P_2O_5). Вещество подвергалось воздействию атмосферного воздуха лишь в течение небольшого промежутка времени, требуемого для взятия навески и прессования таблетки (около 10 мин). После прессования таблетку аминокислоты запаивали во взвешенную ампулу из полиэфирной пленки. Значение энергии сгорания пленки ($\Delta_c u = -22927,9 \pm 1,9 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$) и массы CO_2 , образованной из 1 г пленки ($2,2897 \pm 0,0006$ г), определены в [7].

В каждом опыте ампулу с исследуемым веществом помещали в платиновый тигель, а на нее клали таблетку бензойной кислоты. В бомбу вводили 2 мл дистиллированной воды и наполняли очищенным кислородом с начальным давлением 3,0 МПа в опытах с образцом I и 2,0 МПа в опытах с образцами II и III. Начальная температура во всех опытах была $298,15 \pm 0,02$ К.

После калориметрического опыта газообразные продукты сгорания анализировали на диоксид и оксид углерода. Содержание CO_2 определяли гравиметрическим методом [8] с точностью $\pm 4 \cdot 10^{-4}$ г. Оксид углерода не обнаружен качественным анализом с помощью индикаторных трубок с чувствительностью $6 \cdot 10^{-6}$ г. В большинстве опытов находили следы сажи в тигле. Количество ее определяли взвешиванием тигля до и после прокаливания. Содержание азотной кислоты в растворе, образованном из $N_2(g)$, $O_2(g)$ и $H_2O(ж)$, находили титрованием промывных вод 0,1 н. раствором щелочи. На образование азотной кислоты вводили поправку, для расчета которой использовали величину энтальпии образования для бесконечно разбавленного раствора HNO_3 из [9] и энтальпии раз-

бавления из [10]. Поправку на приведение к стандартному состоянию рассчитывали по схеме, приведенной в [11], заменив лишь некоторые параметры на современные.

Результаты калориметрических определений энергии сгорания исследованных соединений приведены в табл. 1–3, где приняты следующие обозначения: m – масса сгоревшей аминокислоты; $Q_{\text{общ}}$ – общее количество выделившегося тепла; q_6 и $q_{\text{пл}}$ – теплота сгорания бензойной кислоты и пленки соответственно; $q(HNO_3)$ – теплота образования раствора азотной кислоты; q_c – поправка на теплоту сгорания сажи до CO_2 ; $q_{\text{ст.с.}}$ – поправка к стандартному состоянию; A – отношение массы CO_2 , найденной в опыте, к теоретической; $\Delta_c u^0$ – удельная энергия сгорания аминокислоты.

Содержание диоксида углерода во всех опытах (табл. 1–3) с учетом образования CO_2 из сажи близко к 100%, что свидетельствует о чистоте исследованных образцов.

Сгорание образца I происходило без осложнений. Трудности, связанные с взрывообразным характером сгорания образцов II и III, были в основном преодолены посредством установления “экрана” в виде платиновой крышки над тиглем.

С образцом II было проведено пять опытов. В опытах 1, 2 (табл. 2) вещество сожжено без крышки над тиглем, при этом в опыте 2 было обнаружено на стенке калориметрической бомбы незначительное количество (следы) недогоревшей аминокислоты. Остатки недогоревшей аминокислоты собрали в платиновый тигель и определили массу по разности веса тигля до и после прокаливания. К взятой навеске в этом опыте ввели поправку на массу несо-

Т а б л и ц а 1

Энергия сгорания (I) L-серина, $C_3H_7O_3N$ при $T = 298,15$ К

Номер опыта	m , г	$Q_{\text{общ}}$, Дж	q_6 , Дж	$q_{\text{пл}}$, Дж	$q(HNO_3)$, Дж	q_c , Дж	$q_{\text{ст.с.}}$, Дж	$A\%$	$-\Delta_c u^0$ Дж/г
1	0,491152	14230,3	6866,3	551,8	26,3	1,1	10,4	100,01	13797,4
2	0,492334	14030,0	6666,7	531,7	26,8	0,6	10,2	99,97	13802,0
3	0,507320	14015,3	6393,1	584,0	27,0	0,7	10,1	99,96	13801,5
4	0,500930	14057,9	6530,1	581,0	25,8	1,1	10,2	99,97	13798,1
5	0,497618	13846,0	6428,4	519,5	25,8	0,7	10,0	99,96	13791,7
Среднее:								99,97	$13798,1 \pm 5,1$

Т а б л и ц а 2

Энергия сгорания (II) L-аргинина, C₆H₁₄O₂N₄ при T = 298,15 K

Номер опыта	m, г	Q _{общ} , Дж	q _б , Дж	q _{пл} , Дж	q(HNO ₃), Дж	q _с , Дж	q _{ст.с.} , Дж	A, %	-Δ _c u ⁰ , Дж/г
1	0,341950	13881,6	5965,8	545,7	25,8	0,9	5,2	–	21465,1
2	0,323415	13639,3	6125,8	541,8	26,6	1,5	5,2	99,96	21462,8
3	0,322793	13414,4	6008,2	445,6	26,6	2,1	5,0	99,94	21472,3
4	0,338715	14048,5	6135,0	608,0	27,9	1,5	5,3	99,97	21474,7
5	0,325208	13704,1	6153,3	541,1	26,6	0,5	5,2	99,94	21458,3
среднее:								99,95	21466,6±8,4

Т а б л и ц а 3

Энергия сгорания (III) L-тирозина, C₉H₁₁O₃N при T = 298,15 K

Номер опыта	m, г	Q _{общ} , Дж	q _б , Дж	q _{пл} , Дж	q(HNO ₃), Дж	q _с , Дж	q _{ст.с.} , Дж	A, %	-Δ _c u ⁰ , Дж/г
1	0,315596	13874,7	5609,5	535,0	11,8	4,5	8,2	99,96	24444,9
2	0,286819	13987,5	6495,7	471,0	1,6	1,1	8,4	100,03	24447,1
3	0,320861	14043,6	5673,7	506,3	11,8	1,9	8,3	99,97	24451,1
4	0,323850	14127,6	5722,0	467,5	13,3	0,3	8,3	100,00	24445,9
5	0,321201	13960,1	5672,7	416,5	13,8	1,4	8,2	–	24440,5
6	0,323721	14010,8	5650,7	431,3	7,1	0,0	8,3	99,99	24445,1
среднее:								99,99	24445,8±3,6

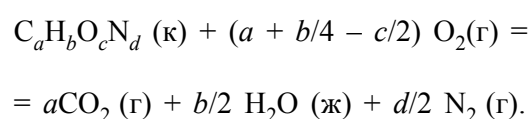
ревшего вещества, она составила 0,000261 г или 0,08%. В последующих опытах (3–5) вещество было сожжено успешно (без разбрызгивания) при наличии крышки над тиглем.

Образец III (кроме последнего опыта) сжигали под крышкой, расположенной над тиглем. Однако в опыте 2 все же наблюдалось некоторое разбрызгивание вещества: основная масса вещества сгорела, а небольшая часть вылетела из тигля и осела на стенке бомбы (0,000695 г или 0,24 % от исходной навески). В этом опыте соотношение массы основного вещества и бензойной кислоты составляло 1,16, между тем, как было найдено в предварительных опытах, оно должно быть в интервале 1,32–1,52. Этот осадок соскоблили со стенки бомбы и взвесили, его массу вычли из исходной навески тиролина, аналогично тому, как было сделано при сжигании (II) в опыте 2 (табл. 2).

Энергии сгорания аминокислот (I–III) вычислены по уравнению:

$$-\Delta_c u^0 = (Q_{\text{общ}} - q_b - q_{\text{пл}} - q(\text{HNO}_3) + q_c - q_{\text{ст.с.}}) / m, \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$$

и относятся к реакции:



Из средних величин Δ_cu⁰ (I–III) вычислены значения стандартной мольной энергии сгорания и энтальпии сгорания, а также энтальпии образования в кристаллическом состоянии. При вычислении Δ_cH⁰ использованы величины Δ_nRT: –0,6 (I), –1,2 (II) и –1,9 (III) в кДж·моль^{–1}. Стандартные значения энтальпии образования (Δ_fH⁰) были рассчитаны с использованием рекомендованных значений ключевых величин Δ_fH⁰ (298 K):

$$-393,51 \pm 0,13 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ для } \text{CO}_2(\text{г}) \text{ и } -285,83 \pm 0,04 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ для } \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) [9].$$

Таблица 4

Термодинамические свойства изученных α -аминокислот (I–III) при 298,15 К и литературные данные

Соединение	$-\Delta_c U^0$ кДж/моль	$-\Delta_c H^0$ кДж/моль	$-\Delta_f H^0$ кДж/моль	$-\Delta_f H^0$ кДж/моль (литературные данные)		
L-серин (к) $C_3H_7O_3N$ (I)	$1450,1 \pm 0,5$	$1450,7 \pm 0,5$	$730,2 \pm 0,6$	$732,7 \pm 0,6$ [12]*	$734,7 \pm 4,1$ [3]*	–
L-аргинин (к) $C_6H_{14}O_2N_4$ (II)	$3739,5 \pm 1,5$	$3740,7 \pm 1,5$	$621,2 \pm 1,7$	$623,5 \pm 1,3$ [6] (D-изомер)	$637,7 \pm 8,2$ [3]*	–
L-тирозин (к) $C_9H_{11}O_3N$ (III)	$4429,3 \pm 0,7$	$4431,2 \pm 0,7$	$682,5 \pm 1,4$	$685,4 \pm 1,6$ [6]	$693,9 \pm 7,5$ [3]*	$671,5 \pm 2,1$ [1,14]*

*Погрешности литературных данных пересчитаны для доверительного интервала с вероятностью 95 %.

Полученные в настоящей работе значения термодинамических функций приведены в табл. 4 и сопоставлены с литературными данными.

Обсуждение результатов

Значения энтальпии сгорания и образования аминокислот (I–III) определены ранее другими авторами. В работе [3] измерены значения энтальпии сгорания L-серина, L-аргинина и L-тирозина. Опыты проводили в калориметре с вращающейся бомбой, который авторы [3] называют прецизионным. Однако погрешность теплового значения была значительной и составляла 0,36% от средней величины, тогда как в точных термохимических работах она составляет для 5%-го уровня значимости 0,01–0,02%. Также обращает на себя внимание в этой работе большая поправка на теплоту образования азотной кислоты $q(HNO_3)$ в калибровочных опытах (17–34 Дж); по данным разных авторов, обычно она находится в пределах 1–10 Дж. Это могло наблюдаться, если перед наполнением бомба не промывалась очищенным кислородом. Кроме этих недостатков в [3] следует отметить отсутствие поправки к стандартному состоянию. Все это не позволяет рассматривать приведенные в этой работе величины как надежные.

В работе [12] определена энтальпия сгорания L-серина ($\Delta_c H^0 = -1448,21 \pm 0,41$ кДж/моль). Чистота исходного образца была не менее 99%; образец очищали перекристаллизацией из водного раствора и сушили в вакууме до постоянного веса. Недостатком этой работы является отсутствие характеристики чистоты образца и анализа газообразных продуктов сгорания на CO_2 . Полученная в [12] величина $\Delta_c H^0$ L-серина отличается на 2,5 кДж/моль от эн-

тальпии сгорания, найденной в нашей работе ($\Delta_c H^0 = -1450,7 \pm 0,5$ кДж/моль). Можно предполагать, что причиной более низкого значения $\Delta_c H^0$ могло быть присутствие небольших количеств негорючих примесей в исследованном образце. Из приведенного в [12] значения $\Delta_c H^0$ L-серина нами была вычислена энтальпия его образования (табл. 4).

В работе [6] экспериментально определены $\Delta_c H^0$ и $\Delta_f H^0$ D-аргинина и L-тирозина. Образцы D-аргинина и L-тирозина были очищены многократной перекристаллизацией из воды и осушены разными способами. Однако подготовленные таким образом к сжиганию образцы не были охарактеризованы по чистоте. Чтобы компенсировать отсутствие этой характеристики, авторы провели многочисленные опыты с образцами, подготовленными разными способами. Среди них были отобраны опыты со сходящимися между собой и наиболее высокими (по абсолютной величине) значениями. Из одиннадцати исследованных образцов аргинина только с четырьмя получены согласующиеся между собой результаты (9 опытов), из которых и были рассчитаны значения энтальпии сгорания и образования. Из пяти образцов тирозина авторами [6] аналогичным образом были отобраны результаты девяти опытов с разными образцами. Значения $\Delta_f H^0$ D-аргинина и L-тирозина, полученные в [6], пересчитаны нами на основе современных атомных масс и ключевых величин энтальпий образования CO_2 и H_2O . Они согласуются в пределах погрешности с величинами $\Delta_f H^0$ (II, III) настоящей работы (табл. 4). Можно отметить, что не только для оптических изомеров аргинина получены близкие значения энтальпии образования, но также близкие $\Delta_f H^0$ имеются в литературе для пар

оптических изомеров D- и L-лизина, равные соответственно $-637,3 \pm 1,0$ [1] и $-637,4 \pm 0,9$ кДж·моль⁻¹ [1], а также D- и L-аланина, равные соответственно $-561,2 \pm 0,6$ [1] и $-559,5 \pm 0,6$ кДж·моль⁻¹ [13]. Приведенная в справочнике [1] энтальпия образования L-тирозина из работы [14] ($\Delta_f H^0 = -671,5 \pm 2,1$ кДж/моль) значительно выше (на 11 кДж/моль) величины, полученной в настоящей работе (табл. 4). Причину существенного отличия $\Delta_f H^0$ (III) из статьи [14] уста-

новить не удалось, так как она опубликована в недоступном японском журнале. Учитывая, что в настоящей работе использовалась прецизионная калориметрическая аппаратура, чистые образцы веществ, чистота которых также подтверждена результатами газового анализа на CO₂, мы рекомендуем полученные нами величины $\Delta_c H^0$ и $\Delta_f H^0$ для L-серина (I), L-аргинина (II) и L-тирозина (III) как наиболее надежные и считаем целесообразным их использование в термодинамических расчетах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pedley J. D., Naylor R. D., Kirby S. P.* / Thermochemical Data of Organic Compounds. L., 1986.
2. Atomic Weight of the Elements 2005, IUPAC Commission on Atomic Weight and Isotopic Abundance // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. **78**. P. 2051.
3. *Yang X. W., Liu J. R., Gao S. L., Hou Y. D. et al.* // Thermochim. Acta. 1999. **329**. P. 109.
4. *Козина М. П., Скуратов С. М., Штехер С. М., Соснина И. Е. и др.* // ЖФХ. 1961. **35**. С. 2316.
5. *Скуратов С. М., Горошко Н. Н.* // Измерительная техника. 1964. №2. С. 6.
6. *Huffman H. M., Fox S. W., Ellis E. L.* // J. Am. Chem. Soc. 1937. **59**. P. 2144.
7. *Папина Т. С., Пименова С. М., Лукьянова В. А., Колесов В. П.* // ЖФХ. 1995. **69**. С. 2148.
8. *Rossini F. D.* // Experimental Thermochemistry / Ed. by F. Rossini. N.Y., 1956. Ch. 4.
9. *Cox J. D., Wagman D. D., Medvedev V. A.* / CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y., 1989.
10. Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко. Вып. 3. М., 1968.
11. *Hubbard W. N., Scott D. W., Waddington G.* / Experimental Thermochemistry / Ed. by F. Rossini. N.Y., 1956. Ch. 5.
12. *Sabbah R., Laffitte M.* // Thermochim. Acta. 1978. **23**. P. 192.
13. *Ngauv S. N., Sabbah R., Laffitte M.* // Ibid. 1977. **20**. P. 371.
14. *Oka Y.* // Chem. Abs. 1947. **41**. 4701f. (Nippon Seirigaku Zasshi. 1944. **9**. P. 365.

Поступила в редакцию 20.06.10

THE STANDARD ENTHALPIES OF FORMATION OF α -AMINOACIDS: L-SERINE, L-ARGININE AND L-TYROSINE

V.A. Lukyanova, T.S. Papina, A.A. Gimadeev, E.V. Sagadeyev, V.P. Barabanov

(Division of Physical Chemistry)

The energies of combustion, $\Delta_c U^0$, of three aminoacids: L-serine (I), L-arginine (II) and L-tyrosine (III) in the crystalline state at 298.15 K were determined using a static-bomb isoperibolic calorimeter. The enthalpies of combustion, $\Delta_c H^0$, and the enthalpies of formation, $\Delta_f H^0$, were derived from these data. The obtained values of $\Delta_f H^0$ are compared with literary data.

Key words: enthalpy of combustion, enthalpy of formation, α -aminoacids, L-serine, L-arginine, L-tyrosine.

Сведения об авторах: Лукьянова Вера Александровна – ст. науч. сотр. лаборатории термохимии кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (lukyanova@phys.chem.msu.ru); Папина Татьяна Семеновна – ст. науч. сотр. лаборатории термохимии кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (papina@phys.chem.msu.ru); Гимадеев Алексей Альбертович – аспирант кафедры физической и коллоидной химии Казанского государственного технологического университета, г. Казань (8-987-297-8852); Сагадеев Евгений Владимирович – профессор кафедры физической и коллоидной химии Казанского государственного технологического университета, г. Казань, докт. хим. наук (sagadeev@list.ru); Барабанов Вильям Петрович – профессор кафедры физической и коллоидной химии Казанского государственного технологического университета, г. Казань, докт. хим. наук (8-950-320-8744).