

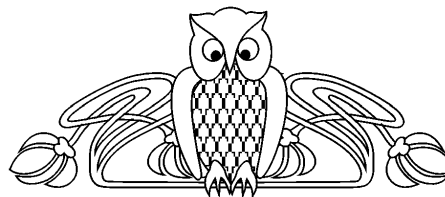


УДК 543.54:547

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ L- α -АМИНОКИСЛОТ

Е.И. Селифонова, Р.К. Чернова, О.Е. Коблова

Саратовский государственный университет,
кафедра аналитической химии и химической экологии
E-mail: ChernovaRK@info.sgu.ru



Приведены результаты изучения термической деструкции некоторых L- α -аминокислот. Показаны и охарактеризованы типичные стадии и скорость термической деструкции в зависимости от характера радикала аминокислот. Приводятся температуры термического разложения изученных аминокислот.

Ключевые слова: термогравиметрия, α -аминокислоты, термическая деструкция.

Thermogravimetric Studying L- α -aminoacids

E.I. Selifonova, R.K. Chernova, O.E. Koblova

Results of studying thermal destruction some L- α -aminoacids are resulted. Typical stages and speed thermal destruction depending on character of a radical of aminoacids are shown and characterised. Temperatures of thermal decomposition of the studied aminoacids are resulted.

Key words: thermogravimetric, α -aminoacids, thermal destruction.

Термическое поведение незаменимых α -аминокислот изучено недостаточно. Имеющиеся литературные сведения немногочисленны и подчас противоречивы. Так, в [1] для ряда незаменимых аминокислот указаны температуры плавления, в то время как в других источниках подобные параметры отсутствуют, поскольку отмечается, что α -аминокислоты плавятся с разложением при достаточно близких температурах [2], и такая характеристика не может быть использована для идентификации отдельных аминокислот. Положение осложняется тем, что препараты аминокислот известны в виде отдельных изомеров (d- и l-), а также их рацемических смесей, термическое поведение которых может отличаться.

Цель настоящей работы состояла в изучении характера термической деструкции моно L- α -аминокарбоновых кислот, представленных в табл. 1.

Все препараты аминокислот содержали 98% основного вещества.

Анализ полученных дериватограмм (табл. 2) позволяет заключить, что для всех образцов L- α -аминокислот, за исключением лизина, не характерно присутствие как гигроскопической, так и кристаллизационной воды.

Термическая деструкция фрагмента глицина наблюдается в интервале температур 230–410°C, который варьирует, как правило, в зависимости от заместителей в радикале (табл. 1), причем характер радикала влияет на стадийность и скорость процесса разложения. Для всех аминокислот не представляется возможным однозначно фиксировать температуру плавления, поскольку этот процесс сопряжен с разложением.

Можно выделить основные 5 типов термической деструкции рассматриваемых аминокислот.

Первый тип дериватограмм характеризуется наличием двух стадий разложения. Простейшим представителем этой группы аминокислот является глицин. Дериватограмма глицина приведена на рис. 1. Анализ кривых позволяет заключить, что разложение протекает в две стадии. Первая, быстро протекающая, в интервале температур 220–310°C, сопровождается эндотермическим эффектом и характеризует разрыв связей фрагмента молекулы аминокислоты (рис. 1, ДТА). Нахождение в непосредственной близости в молекуле глицина (и других аминокислот) карбоксильной и аминогрупп изменяет их свойства. Так, благодаря электроноакцепторным свойствам аминогруппы резко усиливается кислотность карбоксильной группы.



Таблица 1

Исследованные L-α-аминокислоты и некоторые их термогравиметрические характеристики

№	Аминокислота	Формула	Стадии разложения,t °C				
			I	II	III	IV	V
Монокарбоновые аминокислоты							
1	Валин		220–340	–	–	–	–
2	Изолейцин		210–320	–	–	–	–
3	Глицин	H–A	230–410	410–550	–	–	–
4	Лейцин	(CH3)2–HC–H2C–A	210–340	340–500			
5	Фенилаланин		210–280	280–410	410–500	–	–
Моноаминодикарбоновые кислоты							
6	Аспарагиновая кислота		260–340	340–400	400-600	–	–
7	Глутаминовая кислота		180–200	Взрыв образца			
Диаминомонокарбоновые кислоты							
8	Лизин		200–240	240–460	460–640	–	–
Гидроксиаминокислоты							
9	Серин	HO–H2C–A	200–250	250–600	-	–	–
10	Треонин	H3C–(OH)HC–A	220–280	280–450-	450–550	–	–
11	Тирозин	(n)HO–C6H4–H2C–A	250–300	300–500	500–700	–	–
Серосодержащие кислоты							
12	Цистеин	HSH2C–A	210–240	240-460	460–670	–	–
Гетероциклические аминокислоты							
13	Пролин		200–340	340-600	–	–	–
14	Гистидин		240–280	280-360	360–450	450–630	–
15	Триптофан		240–260	260–300	300–390	390–520	520–700

В свою очередь, аминогруппа подвергается взаимокомпенсируемому влиянию электроноакцепторной карбонильной группы и электронодонорного отрицательно заряженного атома кислорода, в результате чего основность аминогруппы мало отличается от основности таких аминов, как анилин или этиламин. ИК-спектроскопические исследо-

вания позволяют заключить, что α-аминокислоты не имеют свободных карбоксильных и аминогрупп и находятся в виде «внутренних солей», у которых карбоксильная группа ионносвязана с аммонийным атомом азота. Такое строение обуславливает достаточно высокую температуру первой стадии деструкции (230–310°C) и отсутствие летучести.



Таблица 2

Сравнительная характеристика параметров
термического разложения некоторых аминокислот

Аминокислота	T плавления, °C [1]	T первой стадии деструкции, °C
Глицин	292	220–310
Лейцин	337	230–310
Валин	315	220–340
Изолейцин	284	210–320
Фенилаланин	275	210–280

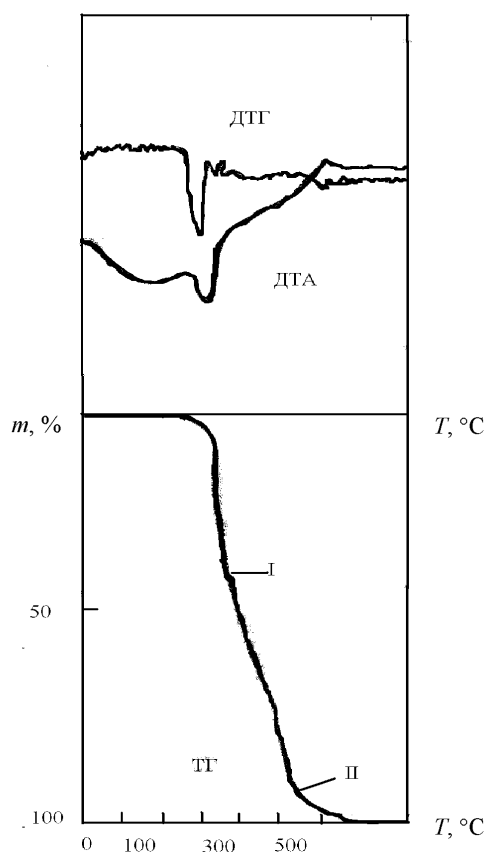
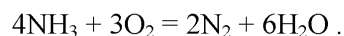
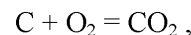
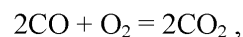


Рис. 1. Дериватограмма глицина

От 200–500°C наблюдается резкая потеря массы за счет образования газообразных продуктов (рис. 1, участок I на ТГ). Можно полагать, что декарбоксилирование и разрыв остальных близких по энергии связей протекают параллельно с продуктами термодинамической деструкции – наряду с CO_2 могут быть также CO , NH_3 , C .

Вторая стадия термического разложения глицина наблюдается в интервале температур 410–550°C и сопровождается экзотермическим эффектом. Можно полагать, что на этой стадии имеют место процессы окисления:



Если первая стадия протекает быстро, то вторая (рис. 1, участок II на ТГ) – медленно.

Аналогичные дериватограммы получены также для лейцина и пролина. Отсюда следует, что наличие в радикале аминокислот таких группировок, как $-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$; $-\text{CH}_2(\text{OH})$; $-\text{N}$ принципиально не влияет на характер термического разложения, обуславливая двухстадийность процесса в сходных интервалах температур (200–410°C) и (410–600°C). Отличие состоит лишь в разных температурных диапазонах I и II стадий (см. табл. 1). К этому же типу можно отнести дериватограмму гетероциклической аминокислоты – пролина (см. табл. 1).

Вторую группу образуют соединения с одностадийной деструкцией: валин и изолейцин. Валин отличается от глицина тем, что в радикале один атом водорода замещен на группу $-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$. В этом случае на дериватограмме наблюдается одна стадия разложения в интервале температур 220–340°C, схожая с первой стадией разложения глицина. Отличие состоит лишь в отсутствие второй, медленной стадии окисления продуктов разложения. Можно полагать, что образующиеся газообразные продукты сразу удаляются из сферы реакции, а вторичный и третичный атомы углерода в молекуле валина, несущие отрицательный индукционный эффект, способствуют более легкому образованию и удалению летучих продуктов деструкции. Изолейцин практически повторяет дериватограмму валина: также разложение протекает интенсивно, преимущественно в одну стадию, в интервале температур 210–320°C и сопровождается эндотермическим эффектом. Отсюда можно сделать вывод, что замена метильной группы радикала на этильную не влияет на термостабильность аминокислоты. Разложение проходит, вероятнее всего, по тем же связям. Несколько больше в данном случае образуется свободного углерода (до 5%), который выгорает при температуре более 500°C, о чем свидетельствует небольшой экзотермический эффект на кривой ДТА.

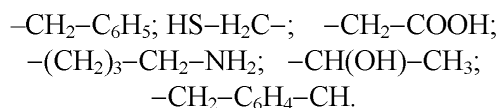


К третьей группе можно отнести аминокислоты (глутаминовая кислота, аргинин), бурно разлагающиеся при нагревании, со вспышкой, обильным выделением газов и вспучиванием массы вещества. Получить их дериватограммы не представляется возможным. Для таких соединений характерно наличие радикалов $-(CH_2)_3NH-C$ и $-(CH_2)-CH_2-COOH$. В обоих случаях бурное разложение аминокислот начинается при температуре свыше $220^\circ C$ (см. табл. 1).

К четвертой группе можно отнести аминокислоты (фенилаланин, аспарагиновая кислота, лизин, треонин, тирозин, цистеин), разложение которых происходит в три стадии. Типичная дериватограмма для таких соединений представлена на рис. 2. Так, наличие в молекуле фенилаланина бензольного кольца существенно изменяет характер дериватограммы. Разложение протекает в три стадии. Первая эндотермическая, быстрая стадия разложения протекает в интервале температур $210-280^\circ C$ (рис. 2, ДТА), убыль массы достигает при этом 48% (рис. 2, участок I на ТГ). Затем при $280-350^\circ C$ (рис. 2, участок II на ТГ) наблюдается небольшая площадка, что свидетельствует о постоянстве состава образующегося промежуточного продукта. Вторая стадия реализуется при $350-420^\circ C$ и убыль массы достигает (в сумме) 82%. (рис. 2, участок III на ТГ).

После второй стадии на кривой ТГ наблюдается площадка в интервале температур от $420-510^\circ C$, состав продуктов практически не изменяется. Свыше $510^\circ C$ (до $650^\circ C$) наблюдается экзотермический эффект (рис. 2, ДТА), который можно отнести к процессу полного окисления устойчивого бензольного кольца – это третья стадия разложения.

Наличие третьей стадии термической деструкции характерно для аминокислот, содержащих в радикале группировки



Следует также отметить, что для всех гидроксиаминокислот (см. табл. 1) характерно очень бурное протекание первой стадии разложения, граничащей со взрывом, при этом мгновенно сгорает от 40 до 80% вещества.

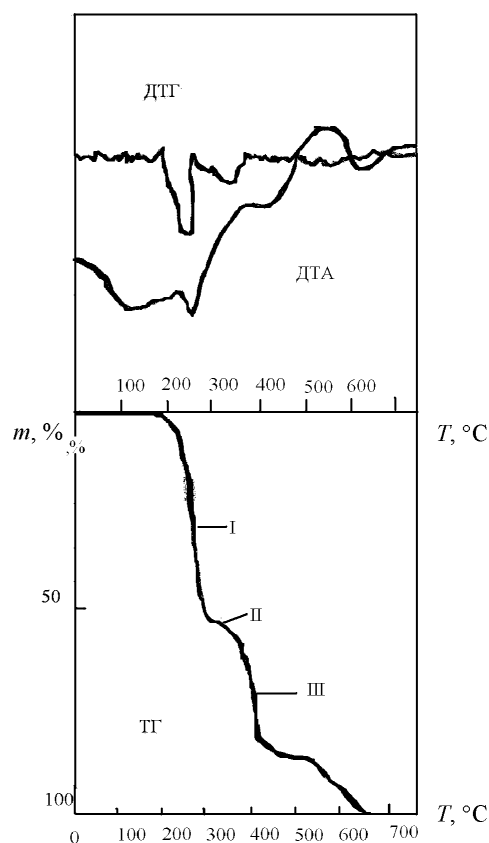


Рис. 2. Дериватограмма фенилаланина

К пятой группе можно отнести гетероциклические аминокислоты гистидин и триптофан, дериватограммы которых характеризуются четырьмя и пятью стадиями разложения. Дериватограмма гистидина приведена на рис. 3. Для триптофана и гистидина характерна быстрая эндотермическая первая стадия разложения в интервале температур $240-280^\circ C$ и $240-260^\circ C$ соответственно, типичная для деструкции L-α-аминокислотного фрагмента.

Для гистидина убыль массы на первой стадии разложения составляет 17% (рис. 3, участок I на ТГ). Вторая стадия разложения гистидина, наблюдаемая в интервале температур $280-360^\circ C$, более медленная (рис. 3, участок II на ТГ). Она сопровождается небольшим экзотермическим эффектом (рис. 3, ДТА), что свидетельствует о частичном окислении продуктов разложения. В области температур $360-450^\circ C$ наблюдается наклонная площадка, свидетельствующая об отсутствии эффектов (рис. 3, участок III на ТГ),

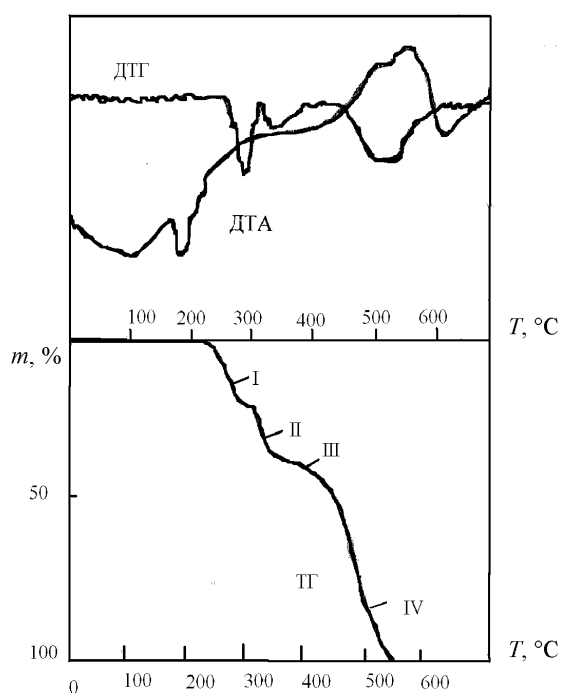


Рис. 3. Дериватограмма гистидина

что может объясняться фазовыми переходами продуктов деструкции. Свыше 450°C и до 630°C наблюдается большой экзотермический эффект (рис. 3, ДТА), который можно связать с полным окислением продуктов деструкции.

Дериватограмма триптофана оказалась наиболее сложной – пять стадий процесса разложения. Для триптофана также характерна быстрая эндотермическая первая стадия разложения в интервале температур 210–260°C (рис. 4, участок I на ТГ). Вторая стадия (рис. 4, участок II на ТГ) в интервале температур 260–300°C представлена наклонной площадкой, свидетельствующей об устойчивости промежуточного продукта, который в интервале температур 300–390°C разлагается (убыль массы составляет 47%) с небольшим эндотермическим эффектом (рис. 4, ДТА). В области температур 390–520°C снова наблюдается наклонная площадка на дериватограмме, свидетельствующая об отсутствии какого-либо эффекта (устойчивость продукта разложения). Начиная с 520°C и до 700°C наблюдается окисление продуктов разложения, сопровождающееся значительным экзотермическим эффектом (рис. 4, ДТА).

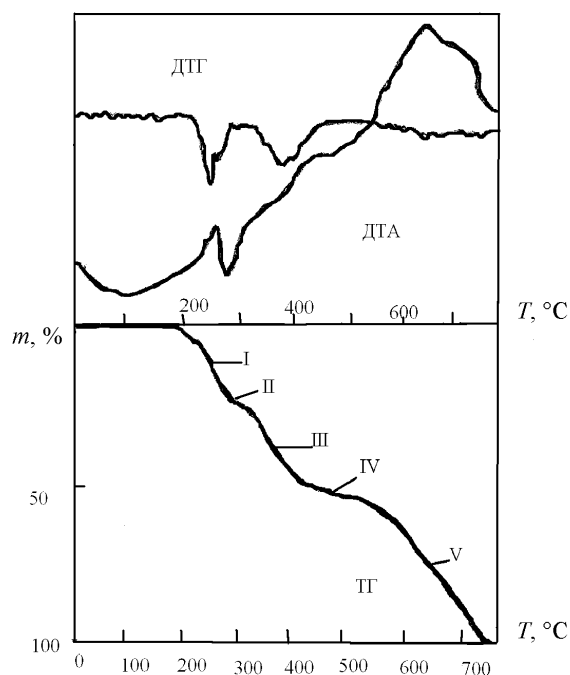


Рис. 4. Дериватограмма триптофана

Приведенные в литературе температуры плавления аминокислот (без указания качества препаратов) нами не подтверждены. Согласно полученным данным они находятся внутри интервалов температур, характеризующих процесс разложения типичного фрагмента аминокислот, как это видно, например, из табл. 2. Плавление исследованных аминокислот сопряжено одновременно с их деструкцией, поэтому температура плавления для исследуемых препаратов однозначно не может быть определена.

Таким образом, для всех исследованных аминокислот отмечается наличие первой быстрой стадии разложения фрагмента в области температур 180–340°C, сопровождающейся эндотермическим эффектом. Наличие второй, медленной стадии, сопровождающейся экзотермическим эффектом, однако это не характерно для соединений 1–4 (см. табл. 1).

Выводы

Сильное влияние на процесс разложения оказывает наличие в радикале групп, которые вызывают бурное течение процесса, приводящее к потере основной массы вещества уже на первой стадии процесса.



Наличие в радикале аминокислоты ароматического кольца (фенилаланин) приводит к трехстадийному разложению, затруднению протекания первой стадии, наличию второй (350–420°C) и медленно текущему окислению ароматического кольца на третьей стадии деструкции.

Наличие гетероциклов в радикалах аминокислот увеличивает температурный интервал их деструкции (5 стадий) и допускает

возможность ряда фазовых переходов в образующихся промежуточных продуктах. Убыль массы на первой стадии разложения составляет лишь 17% при типичном температурном интервале для всех аминокислот.

Библиографический список

1. Грандберг И.И. Органическая химия. М.: Дрофа, 2003. 312 с.
2. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энцикл., 1988. Т.2. 250 с.