

УДК 544.3

ДАВЛЕНИЕ ПАРА И ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ L-ТРИПТОФАНА

© 2021 г. В. Б. Моталов*, М. А. Коробов, А. М. Дунаев, В. В. Дунаева, Л. С. Кудин

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия
e-mail: v.motalov@gmail.com

Поступило в Редакцию 8 июня 2021 г.
После доработки 6 июля 2021 г.
Принято к печати 13 июля 2021 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии в интервале температур 395–493 К изучена сублимация L-триптофана. Соединение испаряется конгруэнтно в форме мономерных молекул. Эффузионным методом Кнудсена определено давление насыщенного пара при 485 К. В комбинации с масс-спектрометрическими данными для интервала температур 395–493 К рекомендовано уравнение давления $\ln(p, \text{Па}) = -(19943 \pm 304)/T + (40.568 \pm 0.688)$. По методикам 2 и 3 законов термодинамики определена энтальпия сублимации при 298.15 К (167.5 ± 1.6 кДж/моль).

Ключевые слова: L-триптофан, метод Кнудсена, высокотемпературная масс-спектрометрия, давление пара, энтальпия сублимации

DOI: 10.31857/S0044460X21100036

Аминокислоты составляют основу живых организмов и участвуют во многих биологических процессах. Изучение парообразования аминокислот важно для установления закономерностей, связывающих структуру биологически активных веществ и их термодинамические свойства. Аминокислоты уникальны тем, что в кристаллическом состоянии они существуют в виде цвиттер-ионов, образующих различные внутри- и межмолекулярные водородные связи, а в газовую фазу переходят в форме нейтральных молекул. Парообразование аминокислот хорошо исследовано [1–6], но термодинамические свойства многих аминокислот остаются малоизученными или противоречивыми, в основном, из-за их низкой термической устойчивости, ограничивающей применение многих тензиметрических методов. В этом плане перспективна высокотемпературная масс-спектрометрия [7], позволяющая получить энтальпии сублимации аминокислот при невысоких давлениях исследуемого пара.

L-Триптофан – незаменимая ароматическая протеиногенная аминокислота, предшественник биологически активных веществ (серотонина, мелатонина, витамина B₃ и др.), играющих важную роль в жизнедеятельности живых организмов [8, 9]. Термодинамические аспекты парообразования L-триптофана изучены недостаточно, давление пара этой аминокислоты не определено. Единственное экспериментальное значение энтальпии сублимации было получено в рамках метода некалиброванной высокотемпературной масс-спектрометрии на основе измеренных температурных зависимостей ионных токов [4] и требует проверки.

Нами измерено давление насыщенного пара L-триптофана методом высокотемпературной масс-спектрометрии с калибровкой масс-спектрометра эффузионным методом Кнудсена и получены энтальпии сублимации по методикам второго и третьего законов термодинамики с привлечением термодинамических функций L-триптофана в кристаллическом и газообразном состоянии.

Структура молекулы триптофана и термодинамические функции идеального газа. Исследования строения структуры конформеров триптофана ведутся на протяжении последних 40 лет. Первые расчеты были выполнены с помощью полуэмпирических методов CNDO и INDO и определены различные энергетические характеристики (сродство к протону, энергия ионизации и др.) [10]. Энергетические свойства также были определены методами BLYP [11] и B3LYP/MP2/P3//6-311G(d,p) [12].

Методом B3LYP/6-31G**(5d) исследованы три возможных конформера триптофана, различающихся взаимной ориентацией карбоксильной и аминогрупп [13]. Те же самые конформеры были исследованы в рамках приближения BP86 [14]. Однако небольшое число конформеров, взятых для расчетов, не позволяет принимать их за глобальные минимумы на поверхности потенциальной энергии. 6 конформеров триптофана исследованы методами B3LYP/6-311+G* и M05-2X/6-311+G* [15]. Методом B3LYP/6-311++G(d,p) детально исследованы 42 конформера триптофана [16]. Выполнен конформационный анализ совместно с экспериментальным измерением вращательного спектра триптофана [17] и с применением метода MP2/6-311++G(d,p) обнаружено 17 конформеров, оптимизация структур которых выполнена с использованием метода B3LYP/6-311++G(d,p). При исследовании конформационного состава пара триптофана методами B3LYP/arc-1 и MP2/cc-pVDZ было установлено 26 конформеров [18]. Недавно оптимизация структуры триптофана была выполнена при помощи метода B3LYP/6-31G(d) [19].

В качестве исходных структур для конформационного анализа были выбраны результаты наиболее полного на данный момент исследования [16]. После оптимизации было обнаружено 40 конформеров, находящихся в локальных минимумах на поверхности потенциальной энергии молекулы L-триптофана (структуры двух конформеров после оптимизации оказались идентичными). Оптимальная структура конформера, обладающего наиболее низкой энергией (рис. 1), была найдена также в работах [15–17]. Для наиболее устойчивых конформеров отмечалось возникновение водородной связи между карбоксильной и аминогруппой [20].

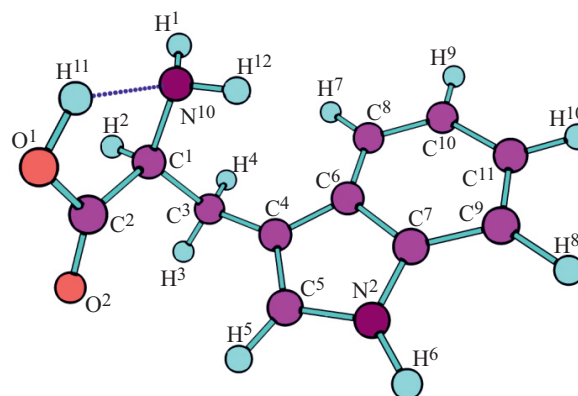


Рис. 1. Структура конформера L-триптофана с минимальной энергией.

Учитывая, что все конформеры довольно близки по энергии (разброс по энергии между наиболее и наименее оптимальными структурами составил 13.8 кДж), для определения термодинамических функций нами был рассчитан теоретический конформационный состав пара L-триптофана в интервале температур 298.15–500 К. Для каждой температуры были рассчитаны мольные доли каждого конформера χ_i (1). Величины χ_i использованы для нахождения вкладов отдельных конформеров в термодинамические функции L-триптофана в состоянии идеального газа.

$$\chi_i = \frac{e^{-\frac{\Delta G_i}{RT}}}{\sum_j e^{-\frac{\Delta G_j}{RT}}}, \quad (1)$$

$$\Delta G_i = G_i - G_{\text{lowest}},$$

где G_{lowest} – энергия Гиббса конформера с наименьшей энергией.

Термодинамические функции рассчитаны в приближении жесткий ротатор–гармонический осциллятор по молекулярным постоянным, полученным в ходе оптимизации структуры конформеров. Оценка вкладов в функции от низколежащих возбужденных электронных уровней показала, что разница в энергиях основного и возбужденного электронных состояний больше 20000 см^{-1} и ими можно пренебречь.

Таблица 1. Коэффициенты уравнений (2) и (3)

Коэффициент	Состояние	
	идеальный газ	кристалл
<i>b</i>	-7.326E+01	8.897E-01
<i>c</i>	5.518E-03	-1.246E-06
<i>d</i>	-1.785E+00	5.317E-03
<i>e</i>	5.586E+03	2.123E+03
<i>f</i>	-8.808E+03	4.107E+05

Таблица 2. Термодинамические функции L-триптофана^a

<i>T</i> , К	Идеальный газ		Кристалл	
	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль·К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль·К)
298.15	37.081	362.181	35.644	122.388
300	37.493	362.952	36.067	123.129
350	49.527	383.457	48.461	143.048
400	63.199	403.432	62.636	162.878
450	78.389	422.981	78.538	182.780
500	94.958	442.153	96.103	202.906

^a Погрешности в функциях идеального газа не превышают 2% [21], а для кристалла ~1% для $\Phi^\circ(T)$ и ~0.5% для $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ [27].

Полученные в результате описанных расчетов термодинамические функции $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $\Phi^\circ(T) = -[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$ аппроксимированы в температурном интервале 298.15–500 К уравнениями (2), (3).

$$\Phi^\circ(T) = bx^2 + cx^{-1} + dx + ex^2 + fx^3 \text{ (Дж/(моль·К));}$$

$$x = T \times 10^{-4}, \quad (2)$$

$$H^\circ(T) - H^\circ(0) = 10(-2bx^{-1} - c + dx^2 + 2ex^3 + 3fx^4) \text{ (кДж/моль);}$$

$$x = T \times 10^{-4}. \quad (3)$$

Коэффициенты в уравнениях (2) и (3) приведены в табл. 1, а функции в табулированном виде – в табл. 2. По нашей оценке, относительная погрешность в функциях идеального газа L-триптофана не превышает 2% [21].

Термическая стабильность L-триптофана.

Отсутствие разложения препарата в ходе масс-спектрометрических экспериментов подтверждено с помощью сопоставления ИК спектров (Дополнительные материалы, рис. S1), измеренных для порошкообразного исходного образца и остатка вещества после эксперимента в ячейке Кнудсена. Термограмма L-триптофана (Дополнительные материалы, рис. S2), полученная методом термогравиметрического анализа, указывает на на-

чало заметного разложения соединения лишь при приближении к температуре плавления (>530 К). Этот вывод соответствует литературным данным [22]: для L-триптофана т. пл. 555 К (разл.).

В масс-спектре L-триптофана зарегистрированы два основных пика с *m/z* 204, 130, относящиеся к молекулярному иону $[C_{11}H_{12}N_2O_2]^+$ ($[M]^+$) и к фрагментному иону $[C_9H_8N]^+$, представляющему собой ионизованный углеводородный радикал аминокислоты ($[R]^+$). Количество других фрагментных ионов в масс-спектре невелико, ионов с большими массами, чем у молекулярного иона, не обнаружено. Масс-спектр качественно согласуется с данными базы NIST [23], относящимися к более высокой энергии электронов 70 эВ. Для основных ионов измерены кривые эффективности ионизации (рис. 2), и методом исчезающего тока с использованием в качестве стандарта энергии ионизации молекулы H_2O (12.621 ± 0.002 эВ [23]) определены энергии появления ионов: 9.0 ± 0.5 эВ ($[R]^+$) и 7.7 ± 0.5 эВ ($[M]^+$). Последняя из этих величин согласуется с энергией ионизации молекулы L-триптофана (7.07 – 7.34 [13], 7.27 – 7.62 [12], 7.3 ± 0.2 [24], 7.8 ± 0.1 эВ [25]). На основе представ-

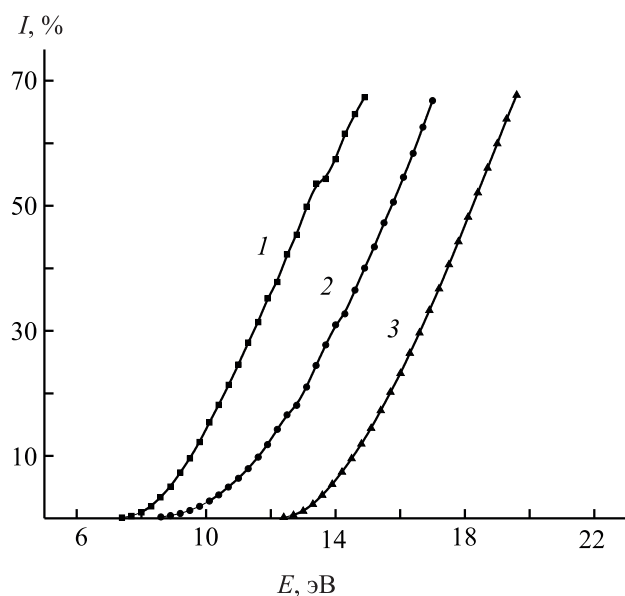


Рис. 2. Кривые эффективности ионизации: 1 – $[M]^+$, 2 – $[R]^+$, 3 – H_2O^+ .

ленных данных сделан вывод о том, что в изученном диапазоне температур L-триптофан сублимируется конгруэнтно в форме мономерных молекул.

Давление p насыщенного пара L-триптофана определено классическим эффузионным методом по уравнению Герца–Кнудсена (4).

$$p = \frac{\Delta m}{\Delta t} \frac{1}{sC} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}. \quad (4)$$

Здесь Δm – убыль массы вследствие эффузии вещества за время испарения Δt , s – геометрическая площадь эффузионного отверстия, C – коэффициент Клаузинга, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, M – молярная масса.

В эффузионном эксперименте применяли ячейку 2 (см. Экспериментальную часть). Эффективная площадь эффузии sC определена в экспериментах с цинком (справочное давление [26]). Усредненное значение $sC = (3.40 \pm 0.66) \times 10^{-8} \text{ м}^2$ рассчитано на основе значений 3.27×10^{-8} (673 К), 3.98×10^{-8} (637 К), 3.37×10^{-8} (661 К) и $2.99 \times 10^{-8} \text{ м}^2$ (621 К).

В эксперименте с L-триптофаном, проведенном при 485 К, найдены параметры $\Delta m = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ кг}$ и $\Delta t = (2.340 \pm 0.036) \times 10^4 \text{ с}$. Молярная мас-

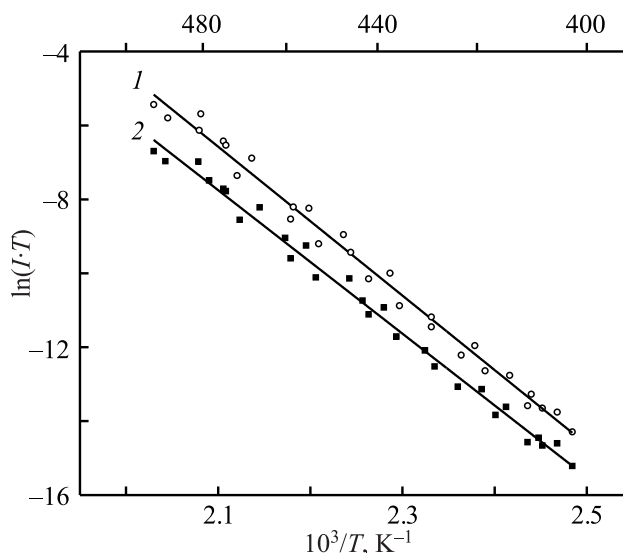


Рис. 3. Температурная зависимость ионных токов (серия 3). 1 – $\ln(I([R]^+)T) = -(20140 \pm 394)/T + (35.718 \pm 0.891)$, 2 – $\ln(I([M]^+)T) = -(19409 \pm 353)/T + (33.006 \pm 0.799)$.

са L-триптофана 0.20423 кг/моль . Расчет по уравнению (4) дает величину давления $(5.76 \pm 1.65) \times 10^{-1} \text{ Па}$. Полученная величина p использована для калибровки масс-спектрометра, т. е. для определения отношения k/σ , входящего в уравнение (5).

$$p = \frac{k}{\sigma} IT. \quad (5)$$

Здесь k – константа чувствительности масс-спектрометра, I – полный ионный ток, T – температура, σ – полное сечение ионизации молекулы.

Калибровку выполняли только для серий 2 и 3 (см. Экспериментальную часть), в которых измерялись оба иона $[M]^+$ и $[R]^+$. На этой основе мог быть корректно рассчитан полный ионный ток с учетом полного вклада всех пиков в соответствии с масс-спектром (рис. 2). В результате конверсии произведений IT в давления рекомендовано уравнение (6) давления L-триптофана для температурного интервала 395–493 К.

$$\ln(p, \text{ Па}) = -(19943 \pm 304)/T + (40.568 \pm 0.688). \quad (6)$$

Энтальпия сублимации при средней температуре интервала измерений, $\Delta_{\text{subl}} H^\circ(T_m)$, определена из уравнения Клапейрона–Клаузиуса, представленного в интегральной линеаризованной форме (7).

Таблица 3. Энтальпии сублимации L-триптофана

Серия	ΔT , К	T_m , К	$\Delta_{\text{subl}}H^\circ(T_m)$, кДж/моль ^a		$\Delta_{\text{subl}}H^\circ(298.15)$, кДж/моль
			$I([\text{R}]^+)$	$I([\text{R}]^+)+I([\text{M}]^+)$	
Данная работа					
1	395–489	437	166.4±1.8		
2	404–472	442	166.5±3.0	165.7±2.8 (–0.8) ^b	
3	403–493	442	167.4±3.3	165.7±3.2 (–1.7) ^b	
4	398–474	440	167.5±1.2		
5	421–482	450	168.5±2.7		
Среднее	395–493	442	167.2±1.1 ^b	166.0±1.1 ^г	167.5±1.6 ^d 166.6±8.6 ^e
Данные работы [4]					
	425–475	450	184.4±2.3 ^ж		186.0±4.1 ^ж

^a Со знаком «±» дана стандартная погрешность, если не указано иное.

^b В скобках дано отклонение от значений в предыдущем столбце.

^в Статистическая погрешность, рассчитанная по методу Стьюдента (доверительный интервал – 95%).

^г Средняя величина, скорректированная на полные ионные токи (см. комментарий в тексте).

^d Погрешность учитывает статистическую погрешность и систематические погрешности в температуре и термодинамических функциях $H^\circ(T) - H^\circ(0)$.

^e Величина, полученная по 3 закону термодинамики; погрешность учитывает статистическую погрешность и систематические погрешности в давлении пара, температуре и термодинамических функциях.

^ж Погрешности величин приведены как в работе [4].

$$\ln(IT) = -\Delta_{\text{subl}}H^\circ(T_m)/RT + C. \quad (7)$$

Здесь I – ионный ток, T – температура, R – универсальная газовая постоянная, C – константа.

Произведение IT пропорционально давлению пара p , как следует из уравнения (5). Пересчет величины $\Delta_{\text{subl}}H^\circ(T_m)$ к температуре 298.15 К выполняли по уравнению Кирхгофа (8). Описанная процедура известна как методика определения энтальпии сублимации по второму закону термодинамики.

$$\Delta_{\text{subl}}H^\circ(298.15 \text{ К}) = \Delta_{\text{subl}}H^\circ(T_m) - \Delta_{\text{subl}}[H^\circ(T_m) - H^\circ(298.15 \text{ К})]. \quad (8)$$

Температурные зависимости ионных токов $[\text{M}]^+$ (серии 2, 3) и $[\text{R}]^+$ (серии 1–5) измерялись при энергии ионизирующих электронов 40 эВ. Они представлены в форме $\ln(IT) = f(10^3/T)$ (рис. 3) для одной из серий в качестве примера. Угловые коэффициенты зависимостей для ионов $[\text{M}]^+$ и $[\text{R}]^+$ согласуются в пределах погрешностей, что подтверждает сделанный ранее вывод о происхождении данных ионов из единого молекулярного предшественника, а именно из молекулы L-триптофана.

В табл. 3 приведены результаты обработки данных. Отметим, что энтальпии сублимации, основанные на измерениях для доминирующего иона $[\text{R}]^+$, полученные в различных сериях и, в том числе, с различными ячейками 1 и 2 (см. Экспериментальную часть), согласуются. Для серий 2 и 3, в которых измерялись оба иона $[\text{M}]^+$ и $[\text{R}]^+$, также приведены величины, основанные на суммарных ионных токах (графа 5). Они систематически ниже (в среднем на ~1.2 кДж/моль) величин в графе 4, поскольку угловой коэффициент зависимости для $[\text{M}]^+$ немного ниже (рис. 3). В связи с тем, что измерения, основанные на суммарных ионных токах, более корректны, в качестве итогового мы приняли значение при температуре эксперимента $\Delta_{\text{subl}}H^\circ(442 \text{ К}) = 166.0 \pm 1.1$ кДж/моль, полученное усреднением данных в графе 4 и уменьшенное на 1.2 кДж/моль.

Пересчет величины энтальпии сублимации к температуре 298.15 К по уравнению (6) выполнен с термодинамическими функциями L-триптофана в состоянии идеального газа и в кристаллическом состоянии (табл. 2). Функции кристаллического соединения [27] были рассчитаны на основе экс-

периментальных измерений теплоемкости. Табулированные в температурном диапазоне 5–370 К функции [27] были аппроксимированы нами уравнениями (2), (3) и экстраполированы к температуре T_m . Предполагается, что экстраполяция не вносит существенной дополнительной погрешности в функции, поскольку распространяется на близкий и узкий интервал температур (см. Дополнительные материалы, рис. S3). Величина корректировки $\Delta_{\text{subl}}[H^\circ(T_m) - H^\circ(298.15 \text{ K})]$ в уравнении (7) составила ~ 1.5 кДж/моль, что сопоставимо с оцениваемыми погрешностями в термодинамических функциях.

Как видно из табл. 3, определенная нами по методике второго закона термодинамики энтальпия сублимации при 298.15 К заметно ниже величины, найденной этим же методом на основе данных работы [4]. Наши измерения выполнены в более широком интервале температур, что существенно при обработке данных.

Рекомендованное давление L-триптофана [уравнение (6)] и имеющиеся термодинамические функции (табл. 2) позволили рассчитать энтальпию его сублимации по методике третьего закона термодинамики по уравнению (9).

$$\Delta_{\text{subl}}H^\circ(298.15 \text{ K}) = T\Delta_{\text{subl}}\Phi^\circ(T) - RT\ln(p/p^\circ) + \Delta_{\text{subl}}[H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K})]. \quad (9)$$

Здесь $p^\circ = 10^5$ Па – стандартное давление.

Эта величина, равная 166.6 ± 8.6 кДж/моль, хорошо согласуется с полученной нами по второму закону величиной, что позволяет сделать вывод о надежности полученных нами результатов и рекомендовать значение с меньшей погрешностью, $\Delta_{\text{subl}}H^\circ(298.15 \text{ K}) = 167.5 \pm 1.6$ кДж/моль.

Энтальпия сублимации, определенная ранее [4], по-видимому, заметно завышена. В связи с этим возникает вопрос о степени надежности энтальпий сублимации других ароматических аминокислот (L-фенилаланина, L-тирозина) [4] и необходимость повторного исследования этих аминокислот.

На основе рекомендованной энтальпии сублимации с привлечением литературных данных по энтальпии образования L-триптофана в кристаллическом состоянии, $\Delta_f H^\circ(\text{L-try, cr}, 298.15 \text{ K}) = -414.2 \pm 2.0$ кДж/моль [27], рассчитана энтальпия образования данного соединения в состоянии иде-

ального газа: $\Delta_f H^\circ(\text{L-try, g}, 298.15 \text{ K}) = -246.7 \pm 2.6$ кДж/моль. Она хорошо согласуется с величиной -247.6 ± 5.0 кДж/моль, рассчитанной методом изодесмических реакций [28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты структуры и молекулярных параметров (межъядерных расстояний и частот колебаний) L-триптофана выполнены в рамках теории функционала электронной плотности при помощи гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [29, 30] с использованием корреляционно-согласованных валентно-трехэкспонентных базисных наборов Даннинга *cc-pVTZ* [31] в среде Gaussian03 [32].

Использован магнитный масс-спектрометр с ординарной фокусировкой МИ1201 (ПО «Электрон»), модифицированный для высокотемпературных исследований и оснащенный испарителем с эффузионной ячейкой Кнудсена. Комбинированный источник ионов позволяет в общем случае проводить анализ как нейтральных (режим ионизации электронами), так и заряженных (режим термоионной эмиссии) компонентов пара. В ходе исследований установлено, что термоионная эмиссия для молекулярных кристаллов (в частности, для аминокислот) не характерна, и поэтому в настоящей работе изучался молекулярный состав пара в режиме ионизации электронами. Подробное описание установки и ее схематическое представление даны ранее [33]. В рамках настоящего исследования применялись цилиндрические односекционные молибденовые эффузионные ячейки (см. ниже), которые нагревали тепловым излучением проволочной вольфрам-рениевой печи сопротивления. Температуру измеряли стандартной вольфрам-рениевой (W/Re20-W/Re5) термопарой, приваренной точечной сваркой к дну эффузионной ячейки. Калибровку термопары проводили по точкам плавления чистых металлов (Ag, Li); предельная абсолютная погрешность измерения температуры оценивается в ± 3 К.

Молекулярные формы ионизировали электронами, эмитируемыми с вольфрамового ленточного катода. Энергия электронов изменялась от 3 до 100 эВ. Система регистрации состояла из вторично-электронного умножителя Hamamatsu R595 (Hamamatsu Photonics), работающего в режиме из-

мерения прямого тока, и пикоамперметра Keithley 6485 (Tektronix). Чувствительность системы регистрации 10^{-18} А.

Исследуемый препарат L-триптофана имел чистоту $\geq 0.99\%$ (Sigma Aldrich). Образцы загружали в эффузионные ячейки двух различных размеров. Ячейку 1 с размерами 20×10 мм (внутренние высота \times диаметр) и диаметром эффузионного отверстия 0.5 мм (отношение площадей испарения и эффузии около 400) использовали в масс-спектрометрических экспериментах (загрузки 1–4). Ячейку 2 с размерами 10×5 мм и диаметром отверстия 0.2 мм (отношение площадей испарения и эффузии около 600) использовали в масс-спектрометрическом эксперименте (загрузка 5) и в эффузионных экспериментах с количественным испарением навески. Ячейка 2 плотно вставляется в открытую ячейку 1, что обеспечивает более локализованную и однородную изотермическую зону.

Сублимацию L-триптофана изучали в диапазоне температур 395–493 К. Всего выполнено 5 серий измерений, в каждой из которых использовали свежую порцию аминокислоты. Нагрев и стабилизация температуры в первой точке измерений занимала около 2 ч, после чего происходило понижение или повышение температуры с шагом 5–10 К. Установление равновесия на каждом шаге занимало 15–30 мин, о чем судили по неизменности ионных токов во времени. В большинстве серий при проведении циклов нагревания и охлаждения существенного гистерезиса ионных токов не наблюдалось. Это позволяет сделать вывод о достижении термодинамического равновесия в эффузионной ячейке. Надежность получаемых результатов проверяли по сублимации высокочистого цинка (0.999999%, Chempur). Из наклона температурной зависимости ионного тока $I(\text{Zn}^+)$, измеренной в интервале температур 461–600 К, получена усредненная в 5 сериях величина энтальпии сублимации цинка $\Delta_s H^\circ(531 \text{ К}) = 127 \pm 4$ кДж/моль, которая находится в согласии с величиной 129.1 кДж/моль (при той же температуре), взятой из базы данных ИВТАНТЕРМО [26].

Для выполнения термического анализа использован прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), откалиброванный и протестированный в соответствии со стандартными требованиями, описанными в руководстве к

прибору. Навеску помещали в закрытый тигель из Al_2O_3 . Измерения проводили в диапазоне температур 300–773 К. Использован режим нагрева со скоростью 5 град/мин в атмосфере аргона.

Для измерения ИК спектров поглощения и отражения порошкообразного L-триптофана использован Фурье-спектрометр с приставкой диффузионного отражения Tensor 27 (Bruker Optics). Спектральный диапазон прибора 400–4000 см^{-1} .

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Моталов Владимир Борисович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1504-3022>

Дунаев Анатолий Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3399-0341>

Дунаева Валерия Валерьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6281-178X>

Кудин Лев Семенович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1241-0683>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность Е.В. Тюниной (Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова) за предоставление препарата L-триптофана, Н.А. Ермолаевой и Л.Б. Смирновой (Центр коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета) за регистрацию ИК спектров и выполнение термогравиметрического анализа образцов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Научное исследование выполнено при поддержке Ивановского государственного химико-технологического университета (грант № 04-ISUCT/1-21).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21100036 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Svec H.J., Clyde D.D.* // J. Chem. Eng. Data. 1965. Vol. 10. N 2. P. 151. doi 10.1021/je60025a024
2. *de Kruif C.G., Voogd J., Offringa J.C.A.* // J. Chem. Thermodyn. 1979. Vol. 11. N 7. P. 651. doi 10.1016/0021-9614(79)90030-2
3. *Sabbah R., Minadakis C.* // Thermochim. Acta. 1981. Vol. 43. N 3. P. 269. doi 10.1016/0040-6031(81)85184-2
4. *Tyunina V.V., Krasnov A.V., Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Girichev G.V.* // J. Chem. Thermodyn. 2014. Vol. 74. P. 221. doi 10.1016/j.jct.2014.02.003
5. *Tyunina V.V., Krasnov A.V., Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Rybkin V.V.* // J. Chem. Thermodyn. 2019. Vol. 135. P. 287. doi 10.1016/j.jct.2019.04.006
6. *Štejfa V., Pokorný V., Miranda C.F.P., Fernandes Ó.O.P., Santos L.M.N.B.F.* // ChemPhysChem. 2020. Vol. 21. N 9. P. 938. doi 10.1002/cphc.202000078
7. *Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D.* // Pure Appl. Chem. 2005. Vol. 77. N 4. P. 683. doi 10.1351/pac200577040683
8. *Sainio E.-L., Pulkki K., Young S.N.* // Amino Acids. 1996. Vol. 10. N 1. P. 21. doi 10.1007/BF00806091
9. *Richard D.M., Dawes M.A., Mathias C.W., Acheson A., Hill-Kapturczak N., Dougherty D.M.* // Int. J. Tryptophan Res. 2009. Vol. 2. P. 45. doi 10.4137/ijtr.s2129
10. *Wright L.R., Borkman R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1980. Vol. 102. N 20. P. 6207. doi 10.1021/ja00540a006
11. *Kishor Sh., Dhayal S., Mathur M., Ramaniah L.M.* // Mol. Phys. 2008. Vol. 106. N 19. P. 2289. doi 10.1080/00268970802422577
12. *Close D.M.* // J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 115. N 13. P. 2900. doi 10.1021/jp200503z
13. *Dehareng D., Dive G.* // Int. J. Mol. Sci. 2004. Vol. 5. N 11. P. 301. doi 10.3390/i5110301
14. *Ramaniah L.M., Chakrabarti A., Kshirsagar R.J., Kamal C., Banerjee A.* // Mol. Phys. 2011. Vol. 109. N 6. P. 875. doi 10.1080/00268976.2011.558027
15. *Baek K.Y., Fujimura Y., Hayashi M., Lin S.H., Kim S.K.* // J. Phys. Chem. (A). 2011. Vol. 115. N 34. P. 9658. doi 10.1021/jp200826z
16. *Kaczor A., Reva I.D., Proniewicz L.M., Fausto R.* // J. Phys. Chem. (A). 2007. Vol. 111. N 15. P. 2957. doi 10.1021/jp070097c
17. *Sanz M.E., Cabezas C., Mata S., Alonso J.L.* // J. Chem. Phys. 2014. Vol. 140. N 20. P. 204308. doi 10.1063/1.4876001
18. *Yuan Y., Mills M.J.L., Popelier P.L.A., Jensen F.* // J. Phys. Chem. (A). 2014. Vol. 118. N 36. P. 7876. doi 10.1021/jp503460m
19. *Крауклис И.В., Тулуб А.В., Штыров А.А.* // ЖСХ. 2017. Т. 58. № 7. С. 1305; *Krauklis I.V., Tulub A.V., Shtyrov A.A.* // J. Struct. Chem. 2017. Vol. 58. N 7. P. 1263. doi 10.1134/S0022476617070010
20. *Dunaeva V.V., Girichev G.V., Giricheva N.I.* // ChemChemTech. 2020. Vol. 63. N 3. P. 37. doi 10.6060/ivkkt.20206303.6112
21. *Chao J., Hall K.R., Marsh K.N., Wilhoit R.C.* // J. Phys. Chem. Ref. Data 1986. Vol. 15. N 4. P. 1369. doi 10.1063/1.555769
22. *Lide D.R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 2007. P. 3.
23. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 / Eds P.J. Linstrom, W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. doi 10.18434/T4D303
24. *Wilson K.R., Jimenez-Cruz M., Nicolas C., Belau L., Leone S.R., Ahmed M.* // J. Phys. Chem. (A). 2006. Vol. 110. N 6. P. 2106. doi 10.1021/jp0543734
25. *Plekan O., Feyer V., Richter R., Coreno M., Prince K.C.* // Mol. Phys. 2008. Vol. 106. N 9–10. P. 1143. doi 10.1080/00268970801974875
26. *Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S.* // CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 1999. Vol. 23. N 2. P. 173. doi 10.1016/S0364-5916(99)00023-1
27. *Lukyanova V.A., Druzhinina A.I., Pimenova S.M., Ioutsi V.A., Buyanovskaya A.G., Takazova R.U., Sagadeyev E.V., Gimadeev A.A.* // J. Chem. Thermodyn. 2017. Vol. 105. P. 44. doi 10.1016/j.jct.2016.09.041
28. *Dorofeeva O.V., Ryzhova O.N.* // J. Phys. Chem. (A). 2014. Vol. 118. N 19. P. 3490. doi 10.1021/jp501357y
29. *Kim K., Jordan K.D.* // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. N 40. P. 10089. doi 10.1021/j100091a024
30. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J.* // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. N 45. P. 11623. doi 10.1021/j100096a001
31. *Dunning T.H. Jr.* // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. P. 1007. doi 10.1063/1.456153
32. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuse-ria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgo-mery Jr. J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S.,*

Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

33. Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1997. Vol. 11. N 14. P. 1536. doi 10.1002/(SICI)1097-0231(199709)11:14%3C1536::AID-RCM31%3E3.0.CO;2-D

Vapor Pressure and Sublimation Thermodynamics of L-Tryptophan

V. B. Motalov*, M. A. Korobov, A. M. Dunaev, V. V. Dunaeva, and L. S. Kudin

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia

**e-mail: v.motalov@gmail.com*

Received June 8, 2021; revised July 6, 2021; accepted July 13, 2021

The sublimation of L-tryptophan was studied by high-temperature mass spectrometry in the temperature range of 395-493 K. It was found that the compound evaporates congruently in the form of monomeric molecules. For the first time, the Knudsen method was used to determine the saturated vapor pressure at T 485 K, which, in combination with mass spectrometric data, made it possible to recommend the pressure equation $\ln(p, \text{Pa}) = -(19943 \pm 304)/T + (40.568 \pm 0.688)$, which is related to the studied interval. The enthalpy of sublimation was determined by the techniques of the 2nd and 3rd laws of thermodynamics to be equal to 167.5 ± 1.6 kJ/mol at 298.15 K.

Keywords: L-tryptophan, Knudsen method, high-temperature mass spectrometry, vapor pressure, sublimation enthalpy