

УДК 536.654:547.466

В. Г. Баделин, Е. Ю. Тюнина, И. Н. Межевой

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ И АЛИФАТИЧЕСКИХ ПЕПТИДОВ

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
ул. Академическая, 1, 153045 Иваново, Россия. E-mail: tey@isc-ras.ru

Методами термогравиметрии (TG) и дифференциального термического анализа (TGA) исследованы ароматические α -аминокислоты (L-фенилаланин, L-тирозин, L-триптофан) и алифатические пептиды (глицил-глицин, триглицин, β -аланил-глицин, β -аланил- β -аланин, глицил-DL-аланин, DL-аланил-глицин, L-аланил-L-аланин, DL-аланил-DL-аланин, DL-аланил-DL-валин) в диапазоне температур 50–700 °C и 50–450 °C, соответственно. Приведены результаты изучения их термической деструкции. Показано, что различия в пространственной структуре твердых аминокислот и алифатических пептидов влияют на характер фазовых превращений. Охарактеризованы стадии термической деструкции в зависимости от структуры бокового радикала исследуемых соединений. Установлено, что аминокислоты, содержащие в боковой цепи ароматические кольца, имеют более высокую термическую стабильность, чем алифатические аминокислоты. Для дипептидов, имеющих линейную структуру (β -Ala-Gly, β -Ala- β -Ala), процесс плавления сопровождается их разложением. Стадия плавления отсутствует при нагревании других пептидов. Показана тенденция повышения температуры разложения исследуемых веществ с ростом величины теплоемкости в рядах аминокислот и пептидов.

Ключевые слова: ароматические аминокислоты, алифатические пептиды, термическая стабильность, методы термогравиметрии и дифференциального термогравиметрического анализа

V. G. Badelin, E. Y. Tyunina, I. N. Mezhevoi

THERMOGRAVIMETRY STUDY OF AROMATIC AMINO ACIDS AND ALIPHATIC PEPTIDES

G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences
Akademicheskaya str., 1, 153045 Ivanovo, Russia
E-mail: tey@isc-ras.ru

Aromatic α -amino acids (L-phenylalanine, L-tyrosine, L-tryptophan) and aliphatic peptides (glycyl-glycine, triglycine, β -alanyl-glycine, β -alanyl- β -alanine, glycyl-DL-alanine, DL-alanyl-glycine, L-alanyl-L-alanine, DL-alanyl-DL-alanine, DL-alanyl-DL-valine) were investigated by methods of thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (TGA) in temperature ranges 50–700 °C and 50–450 °C, correspondingly. The thermal degradation of the substances was studied. It has been shown that the differences in the spatial structure of the solid amino acids and aliphatic peptides have an influence on the character of phase transformations. The characteristics of thermal destruction stages were defined. The thermal stability of the amino acids with aromatic rings in the side chain structure was higher than the aliphatic amino acids. For two linear dipeptides (β -alanyl-glycine and β -alanyl- β -alanine), the melting process is accompanied by chemical decomposition. Melting stage does not occur on heating of other dipeptides. The tendency of the decomposition temperature increase with the increase of heat capacities of crystalline amino acids and peptides is established.

Key words: aromatic amino acids, aliphatic peptides, thermal stability, thermogravimetry, differential thermal analysis

Введение

Разработка нанотехнологий, направленных на создание новых структурированных материалов с уникальными свойствами, относится к приоритетным направлениям развития химической науки [1–4]. В качестве основы создания различных наноструктур могут служить и молекулы биологической природы, исследование которых в этом аспекте обусловлено, прежде всего, их химическим многообразием (аминокислоты, белки, липиды, нуклеотиды и т. д.). Дополнительным стимулом к интенсификации исследований в этом направлении послужило установление наличия лиотропного жидкокристаллического состояния в биологических структурах и средах [5–7]. К основным биовеществам, формирующим при соответствующих условиях лиотропную жидкокристаллическую фазу, относятся белки, полипептиды, липиды, полисахариды [5, 8–10]. Биосоединения могут служить как в качестве жидкокристаллической матрицы, так и в качестве реагентов. Конструируя наноструктуры на основе жидких кристаллов и биомолекул, необходимо учитывать физико-химические свойства, присущие только этим молекулам. Подобные жидкокристаллические системы могут выступать в качестве носителей лекарственных препаратов и других биологически активных соединений, биодатчиков, оптических фильтров [9, 11–13]. Дальнейшее развитие представлений о пространственной организации и механизмах функционирования сложных макромолекул и систем невозможно без экспериментальных данных о физико-химических свойствах мономерных молекул, оценке их термической устойчивости.

Особый интерес до сих пор представляет изучение фазовых переходов и процессов, происходящих при нагревании кристаллов аминокислот, пептидов и их производных, которые являются базовыми компонентами белковых соединений [18, 19, 20]. В работе [21] показано, что для образцов *L*- α -аминокислот не характерно присутствие как гигроскопической, так и кристаллизационной воды. Для некоторых аминокислот не представляется возможным однозначно фиксировать температуру плавления, поскольку этот процесс сопряжен с их разложением. Имеющиеся в литературе [22, 23] данные о температурах их плавления имеют значительный разброс. Высокие температуры

разложения аминокислот могут быть связаны с электростатическими взаимодействиями между противоположно заряженными группами в их кристаллической решетке, а также образованием водородных связей [24, 25].

Пептиды состоят из нескольких аминокислотных остатков и также являются объектами исследования. Они служат основой и сохраняют свои индивидуальности в более сложных полипептидных и белковых веществах, поэтому не ослабевает интерес к термогравиметрическим и калориметрическим исследованиям соединений этого класса [26–30]. Тем более, что практически отсутствуют точные данные по термодинамическим характеристикам физико-химических превращений и термической стабильности пептидов и некоторых аминокислот, что необходимо для информации по энергии образования полипептидов и более сложных белковых соединений. Как было показано одним из авторов ранее [27–29], для пептидов одного гомологического ряда характер фазовых превращений и их количественные параметры (тепловой эффект, температуры фазовых переходов) определяются строением молекулы дипептида и длиной боковой углеродной цепочки. Результаты работы подтверждают эти выводы.

Цель настоящего исследования заключалась в том, чтобы выявить особенности термического поведения ароматических аминокислот по сравнению с алифатическими аминокислотами, оценить роль глицилового аминокислотного остатка: (а) в ряду аминокислота-дипептид-трипептид и (б) в различных дипептидных комбинациях с аланиновым аминокислотным остатком. Кроме того, представляло интерес вновь исследовать проблему стабильности аминокислот и пептидов, уделяя внимание связи между мерой термической стабильности и свойствами веществ.

Эксперимент

В работе были исследованы следующие соединения: (а) α -аминокислоты: *L*-фенилаланин (Phe) [CAS 63-91-2] 99 % (Aldrich, США), *L*-тирозин (Tyr) [CAS 00-18-4] 99 % (Aldrich, США), *L*-триптофан (Trp) [CAS 73-22-3] 99 % (Aldrich, США); (б) пептиды: глицил-глицин (GlyGly) [CAS 556-50-3] $\geq 98,5$ % (Aldrich, США), триглицин (GlyGlyGly) [CAS 556-33-2] $\geq 98,5$ % (Sigma, США), β -аланил-глицин (β -AlaGly) [CAS 2672-88-0] $\geq 98,5$ % (Sigma,

США), β -аланил- β -аланин (β -Ala- β -Ala) [CAS 01071] ≥ 98 % (Reanal, Венгрия), глицил-*DL*-аланин (Gly-*DL*-Ala) [CAS 926-77-2] $\geq 98,5$ % (Sigma, США), *DL*-аланил-глицин (*DL*-AlaGly) [CAS 01081] ≥ 98 % (Reanal, Венгрия), *L*-аланил-*L*-аланин (*L*-Ala-*L*-Ala) [CAS 01084] 98 % (Reanal, Венгрия), *DL*-аланил-*DL*-аланин (*DL*-Ala-*DL*-Ala) [CAS 2867-20-1] $\geq 98,5$ % (Aldrich, США), *DL*-аланил-*DL*-валин (Ala-Val) [CAS 01080] ≥ 98 % (Reanal, Венгрия).

Аминокислоты и пептиды производства «Sigma-Aldrich» использовались без дополнительной очистки, а вещества производства «Reanal» подвергались дополнительной очистке рекристаллизацией из водно-этанольного раствора. Перед экспериментом все соединения высушивались в вакууме в течение 48 ч при температуре 47–77 °С.

Термогравиметрические исследования пептидов и аминокислот были выполнены с использованием термомикровесов TG 209 F1 (Netzsch, Германия) в токе аргона (20 мл/мин). Образец (~ 2 mg) взвешивался в платиновом тигле. Скорость нагрева составляла 10 градусов в минуту. Погрешность измерения температуры не превышала 0,1 К. Максимальная погрешность определения массы вещества $5 \cdot 10^{-6}$ г. Дифференциальный термический анализ образцов был выполнен на дериватографе MOM-1000Д (Венгрия) при скорости нагрева

2,5 град /мин, чувствительности сигналов ДТА – 250 мкВ, T – 250 °С на 250 мм шкалы регистрирующего прибора. В представленной работе при исследовании термической стабильности аминокислот и пептидов рассматриваются некоторые характеристики их разложения (температура, степень разложения) на основе анализа кривых TG – потери массы, DTG – скорости потери массы и ДТА – изменения теплосодержания (выделяемого или поглощаемого тепла).

Результаты и их обсуждение

Общий характер теплового поведения аминокислот обусловлен наличием амино (NH_2 -) и карбоксильной (COOH -) групп, связанных с одним и тем же атомом углерода (C_α) в молекуле аминокислот, и цвиттерийной природой их структуры в твердой фазе ($^+\text{NH}_3\text{-C}_\alpha\text{H(-R)-COO}^-$). Тем не менее R-боковые цепи, которые проявляют специфические характеристики для каждой отдельной аминокислоты, оказывают существенное влияние на тепловые эффекты, о чем свидетельствуют результаты, полученные на основе анализа термограмм алифатических и ароматических аминокислот.

Термодинамические параметры термического разложения некоторых аминокислот и пептидов из TG, DTG и ДТА измерений

Соединение	W, %	Экстремумы / T, °С							
		DTG	ДТА, эндо	ДТА, экзо	DTG	ДТА, эндо	ДТА, экзо	DTG	ДТА, экзо
Gly [30]	65,00	200,6 228,4	262,8	–	235,4	–	290,3	–	–
<i>DL</i> -Ala [30]	99,92	245,2	220,1	247,2	279,5	270,8	290,4	–	–
<i>DL</i> -Val [25, 30]	98,22	278,1	267,5	212,4	295,5	–	360,0	–	–
Phe	95,78	278,7	279,2	–	381,1	–	398,7	–	–
Tyr	81,26	321,3	318,6	–	351,7	–	372,5	386,2	596,4
Trp	78,61	289,8	294,5	–	347,3	351,2	–	383,5	582,4
Gly-Gly	81,40	214,3	213,2	–	282,4	–	278,1	–	–
Gly-Gly-Gly	86,60	227,1	228,6	–	–	–	260,4	–	281,1 (слаб.)
Gly- <i>DL</i> -Ala	94,81	198,7	–	197,5 (сильн.) 224,7 (слаб.)	299,2	–	299,2	–	361,4 (слаб.)
<i>DL</i> -Ala-Gly	91,80	208,1	–	208,2 224,7 (слаб.)	301,4	–	308,3	–	369,2 (слаб.)
β -Ala-Gly	86,85	275,1	234,8	–	281,9	–	282,1	–	–
β -Ala- β -Ala	98,70	241,4	208,9	–	250,2	–	254,2	–	–
<i>L</i> -Ala- <i>L</i> -Ala	98,66	245,2	–	–	301,3	–	321,1	–	–
<i>DL</i> -Ala- <i>DL</i> -Ala	99,04	196,8	179,3	–	248,5	–	294,2	–	–
<i>DL</i> -Ala- <i>DL</i> -Val	99,78	237,1	246,9	–	317,7	–	340,1	–	–

В таблице приведены характеристики термических превращений изучаемых объектов.

Термограмма глицина характеризуется наличием двух стадий разложения (таблица). Первая стадия, протекающая в интервале температур 200–270 °С, сопровождается эндотермическим эффектом и характеризует разрыв связей фрагмента молекулы аминокислоты, при этом наблюдается резкая потеря массы глицина. Можно полагать, что декарбоксилирование и разрыв остальных близких по энергии связей протекают параллельно с продуктами термической деструкции (CO₂, CO, NH₃). Вторая, более медленная, стадия термического разложения глицина имеет место в области 270–370 °С. Аналогичные по форме термограммы получены ранее для аланина и валина [25, 30]. Вместе с тем наличие в боковом радикале аминокислоты СН₃-группы влияет на температурные диапазоны стадий разложения и величину температур их характеристических пиков.

Несмотря на то что фенилаланин и триптофан относятся к группе аминокислот, имеющих неполярный нейтральный боковой радикал, таких как глицин, аланин и валин, их тепловое поведение различно. Алифатические аминокислоты имеют две стадии разложения и характеризуются термоаналитическими кривыми одинаковой формы с одним четко выраженным экстремумом, в то время как термограммы ароматических аминокислот Phe и Trp носят более сложный характер. Несколько стадий разложения имеет и Tug, обладающий полярным нейтральным боковым радикалом, содержащим фенильное кольцо.

Первая эндотермическая стадия разложения ароматических аминокислот протекает в интервалах температур 220–280 °С, 276–322 °С и 240–294 °С, соответственно, для Phe (рис. 1, а), Tug (рис. 1, б) и Trp (рис. 1, в). При этом скорость разложения Trp составляет 15,52 %/мин, что медленнее по сравнению со скоростью первой стадии разложения для Phe (36,08 %/мин) и Tug (61,29 %/мин). Вторая стадия представлена наклонной площадкой в интервале температур 280–352 °С для Phe, 322–350 °С для Tug и 294–343 °С для Trp, что свидетельствует об устойчивости образующегося промежуточного продукта. Третья стадия разложения Phe и Tug реализуется при 352–394 °С и 350–355 °С, соответственно, а Trp в интервале температур 343–399 °С разлагается со скоростью 10 %/мин.

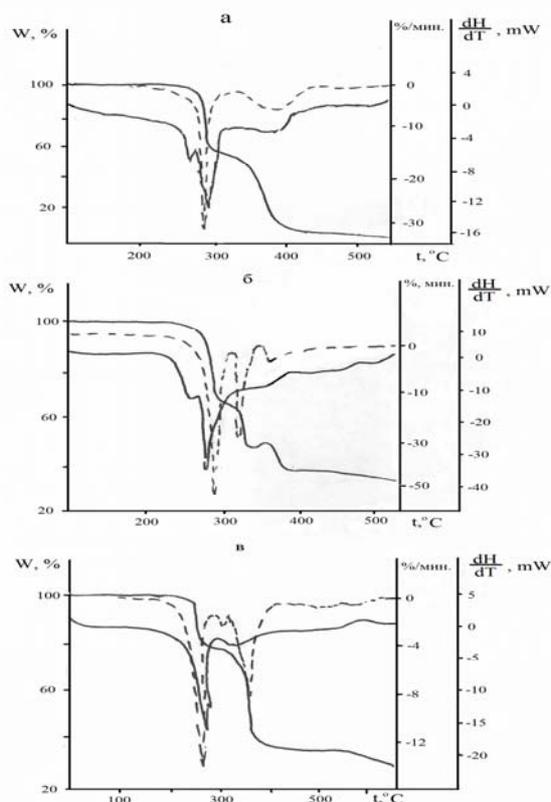


Рис. 1. Термограммы *L*-фенилаланина (а), *L*-тирозина (б) и *L*-триптофана (в) в атмосфере аргона

В области температур 399–580 °С для Trp и свыше 394 °С для Phe снова наблюдается площадка на термограммах, свидетельствующая об отсутствии какого-либо эффекта (устойчивость продукта разложения). Для Tug в области 355–396 °С наблюдается экзотермический эффект, который можно отнести к процессу окисления бензольного или фенильного кольца – это четвертая стадия процесса разложения аминокислоты. Пятая стадия имеет место для Tug при нагревании от 396 до 600 °С, а для Trp в области 580 °С – 700 °С происходит окисление продуктов разложения, сопровождающееся экзотермическим эффектом. Совокупная потеря массы Phe, Tug и Trp составляет соответственно 95,78 %, 81,26 % и 78,61 %. Таким образом, фенильная группа и второе кольцо затрудняют тепловое разложение веществ и делают процесс дезаминирования, декарбоксилирования и деструктурирования более сложным.

На основе полученных термограмм аминокислот шкала термической стабильности, соотнесенная с первым характеристическим пиком на DTG-кривых, может быть выражена как $\text{Tyr} > \text{Trp} > \text{Phe} \geq \text{Val} > \text{Ala} > \text{Gly}$. Соединения, содержащие в боковой цепи гетероатомы (O, N), более стабильны, чем Ala и Gly. Это наглядно показано на зависимости температуры разложения аминокислот от теплоемкости их кристаллов (рис. 2), значения которой заимствованы из [27, 31, 32].

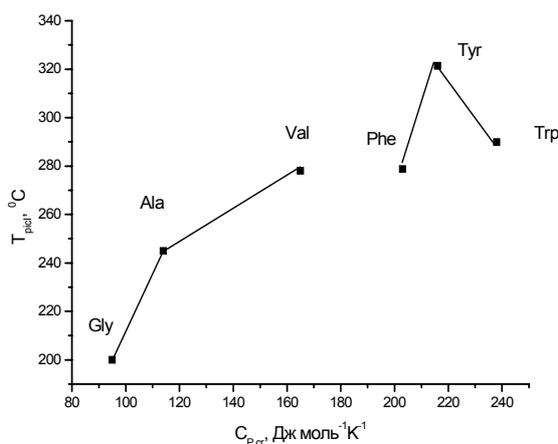


Рис. 2. Зависимость температуры разложения (T_{pic1}), соответствующей первому характеристическому пику на DTG-кривых аминокислот, от теплоемкости их кристаллов

Отметим, что теплоемкость является одной из важных характеристик соединений при оценке их стабильности и тепловых свойств [33, 34]. Процесс термического разложения обусловлен увеличением колебательных, вращательных и трансляционных степеней свободы молекул в кристаллической фазе, что сопровождается последовательной их фрагментацией путем разрыва связей, приводящих к образованию энергетически более выгодных осколков. Согласно результатам масс-спектрометрических исследований [35–39], основной тип фрагментации алифатических аминокислот вызван потерей карбоксильной группы и дальнейшим распадом «аминного фрагмента» в зависимости от длины боковой цепи. Более высокие температуры разложения ароматических аминокислот могут быть связаны с затруднением процесса декарбонирования. Присутствие колец в боковой цепи

способствует в большей степени разрыву связей между α - и β -атомами углерода в молекулах ароматических аминокислот и образованием Ar-CH_2 -фрагмента. Это особенно характерно для масс-спектров Tyr и Trp, имеющих еще в структуре молекул соответственно гидроксильную группу и второе пятичленное кольцо.

Сравнение термограмм в ряду глицин-диглицин-триглицин (табл.) показывает отличие температурной зависимости физико-химических свойств аминокислоты (глицина) от пептидов (диглицина, триглицина). Глицин разлагается при температуре 262 °C с эндоэффектом, а в термограммах пептидов (Gly-Gly, Gly-Gly-Gly) такой эффект сохраняется при температурах 213 и 228 °C (рис. 3, а, б).

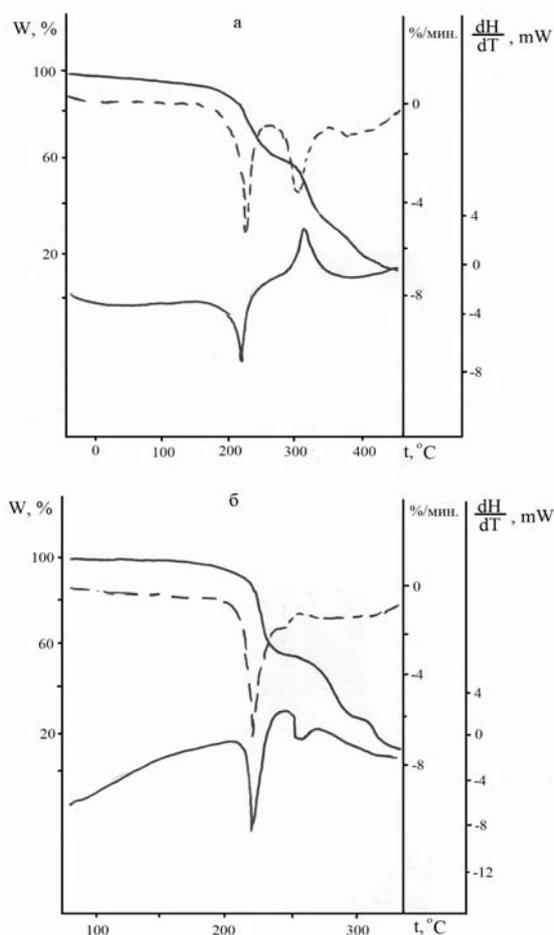


Рис. 3. Термограммы глицилглицина (а) и диглицилглицина (б) в атмосфере аргона

Главное отличие термограмм пептидов от аминокислот заключается в наличии у ди- и триглицина экзоэффектов при температурах 278 и 260 °С, сопровождающихся резким увеличением скорости потери массы образца. Особенно ярко выражены эти процессы у диглицина. У триглицина наблюдается второй размытый экзоэффект при 281 °С. Вероятно, в случае триглицина разложение глициловых остатков идет в две стадии.

Другие изученные дипептиды содержали глициловый, аланиловый и валиловый аминокислотные остатки. Термограммы оптических изомеров Gly-DL-Ala и DL-Ala-Gly сходны по форме (рис. 4).

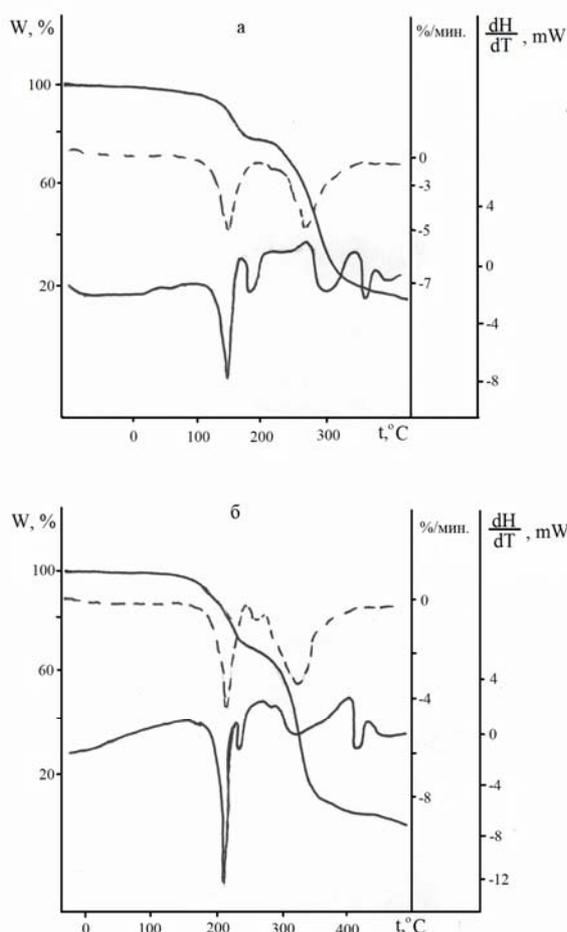


Рис. 4. Термограммы глицил-DL- α -аланина (а) и DL- α -аланилглицина (б) в атмосфере аргона

Четырем ярко выраженным эффектам ДТА соответствуют только два экстремума скорости потери массы образца. Это указывает на наличие двух фазовых переходов, не сопровождающихся

увеличением скорости потери массы (т. е. сублимацией или разложением). Первый экзоэффект (при 197,5 и 208 °С) сопровождается экстремумом на TGA и аналогичен процессам на термограмме диглицина. Второй экзоэффект при 224 °С обусловлен фазовым переходом. Третий широкий размытый экзоэффект при 299 °С для Gly-DL-Ala и 308 °С для DL-Ala-Gly соответствует экстремумам на кривых DTG и обусловлен разложением аланилового аминокислотного остатка.

Пик при 361 и 369 °С, соответственно, определяется небольшим экзотермическим эффектом, связанным с фазовым переходом, не сопровождающимся потерей веществ. Вероятно, он относится к продуктам разложения аланилового аминокислотного остатка.

Анализ данных, полученных для двух дипептидов β -аланил-глицина и β -аланил- β -аланина, показал, что процесс плавления непосредственно переходит в разложение. Их термограммы по форме близки к аминокислоте – глицину, но температура эндоэффекта ниже (табл.). Структура молекул этих дипептидов представляет вытянутые цепи, образующие в пространстве β -формы.

Три других алифатических дипептида отличаются по характеру температурной зависимости процесса их физико-химических превращений (табл.). Так, DL-Ala-DL-Ala имеет две четко выделенных стадии превращений: плавления в области 159,9–210 °С и разложения в области 210–320,5 °С, при этом скорость потери массы увеличивается с 6 %/мин до 28 %/мин.

Плавление дипептида не наблюдается при нагревании L-Ala-L-Ala и DL-Ala-DL-Val. L-Ala-L-Ala имеет две стадии разложения со скоростью 6 %/мин в интервале 208–255 °С и со скоростью 27 %/мин в области 255–322 °С. Для DL-Ala-DL-Val наблюдаются три стадии разложения, при этом скорость разложения на первой стадии в интервале температур 196–237 °С составляет 9 %/мин, а на третьей при T = 260–348 °С – 25 %/мин. Вторая стадия в интервале температур 237–260 °С представлена небольшой наклонной площадкой. Пептидная связь между двумя неполярными аминокислотными остатками (L-Ala и L-Ala; DL-Ala и DL-Val) легко разрывается, и при увеличении температуры имеет место процесс сублимации-разложения этих фрагментов, о чем свидетельствуют небольшие экзоэффекты при 321 и 340 °С.

Исследуемые алифатические пептиды могут быть расположены в ряд, характеризующий их термическую стабильность по температуре первого пика на DTG-кривых: β -аланил-глицин > *L*-аланил-*L*-аланин > β -аланил- β -аланин > *DL*-аланил-*DL*-валин > триглицин > глицил-глицин > *DL*-аланил-глицин > глицил-*DL*-аланин > *DL*-аланил-*DL*-аланин. Термическая стабильность в ряду дипептидов, содержащих *DL*-Ala в качестве первого фрагмента, ниже, чем составляющих их компонентов *DL*-Ala и *DL*-Val.

К характеристикам термической стабильности веществ относится степень их разложения, которую можно оценить через суммарную потерю массы (W , %) исследуемых соединений (рис. 5).

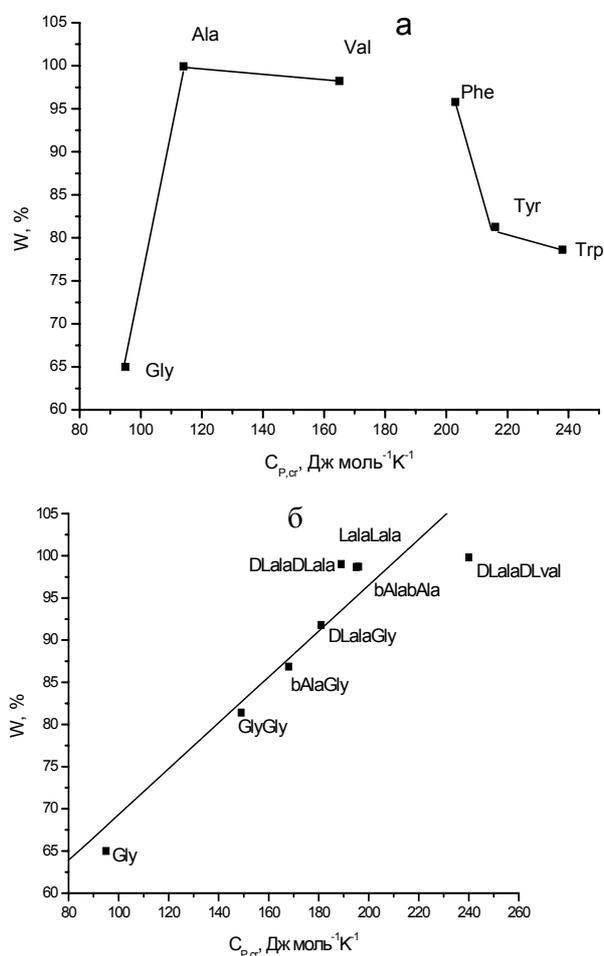


Рис. 5. Зависимость суммарной потери массы вещества (W) от теплоемкости ($C_{p,cr}$) кристаллических аминокислот (а) и пептидов (б)

Как следует из таблицы, по величине W термическая стабильность аминокислот и

пептидов повышается, соответственно, в рядах: *DL*-Ala, *DL*-Val, Phe, Tyr, Trp, Gly и *DL*-Ala-*DL*-Val, *DL*-Ala-*DL*-Ala, β -Ala- β -Ala, *L*-Ala-*L*-Ala, Gly-*DL*-Ala, *DL*-AlaGly, β -Ala-Gly, GlyGlyGly, GlyGly. На рис. 5 представлена зависимость суммарной потери массы вещества (W) от теплоемкости ($C_{p,cr}$) кристаллических аминокислот и пептидов.

Характер термического поведения ароматических аминокислот, содержащих гетероатомы в боковой цепи, отличается от алифатических аминокислот и пептидов тем, что с ростом теплоемкости кристаллов наблюдается повышение их термической стабильности. Интересно отметить, что на заключительном этапе процесса разложения наблюдается тенденция повышения степени разложения веществ с увеличением температуры второго DTG-экстремума как для алифатических, так и для ароматических исследуемых аминокислот и дипептидов.

Выводы

Таким образом, полученные результаты показывают, что аминокислоты, содержащие в боковой цепи ароматические кольца и гетероатомы, характеризуются более высокими температурами разложения. Их термическая стабильность выше, чем алифатических аминокислот. Начало термической деструкции *L*-тирозина (Tyr) и *L*-триптофана (Trp) проявляется при более высоких температурах, чем *L*-фенилаланина (Phe) вследствие присутствия гидроксильной группы и второго кольца в молекулах ароматических аминокислот.

Установлено, что взаимное влияние двух аминокислотных остатков делают алифатические дипептиды менее стабильными, чем исходные компоненты на начальном этапе процесса разложения. Процессы их термодеструкции смещаются в область более низких температур по сравнению с аминокислотами. Для дипептидов, имеющих линейную структуру (β -Ala-Gly, β -Ala- β -Ala), процесс плавления сопровождается их разложением, в то время как для остальных исследуемых алифатических дипептидов стадия плавления отсутствует – происходит разложение на составляющие аминокислотные фрагменты.

Показано, что в ряду аминокислота – дипептид – трипептид температура разложения уменьшается при переходе от Gly к GlyGly и увеличивается – от GlyGly к GlyGlyGly. Выявлено,

что аланиловые дипептиды, содержащие в молекуле оптические изомеры аминокислотных остатков (*DL*-AlaGly, *DL*-Ala-*DL*-Ala, *DL*-Ala-*DL*-Val) обладают более низкой температурой разложения, чем гомогенные дипептиды (β -Ala-Gly, β -Ala- β -Ala, *L*-Ala-*L*-Ala).

Выявлена тенденция повышения температуры разложения исследуемых веществ с ростом величины теплоемкости кристаллов в рядах (а) аминокислот: Gly, *DL*-Ala, *DL*-Val, Phe, Trp, Tyr; и (б) пептидов: GlyGly < GlyGlyGly; GlyGly < β -Ala-Gly; *DL*-Ala-*DL*-Ala < *L*-AlaGly < *DL*-Ala-*DL*-Val; *DL*-Ala-*DL*-Ala < β -Ala- β -Ala < *L*-Ala-*L*-Ala. Учитывая, что степень разложения вещества может быть охарактеризована суммарной потерей массы, показано, что термическая стабильность повышается в следующей последовательности для исследуемых (а) аминокислот: *DL*-Ala, *DL*-Val, Phe, Tyr, Trp, Gly и (б) пептидов: *DL*-Ala-*DL*-Val, *DL*-Ala-*DL*-Ala, β -Ala- β -Ala, *L*-Ala-*L*-Ala, Gly-*DL*-Ala, *DL*-AlaGly, β -Ala-Gly, GlyGlyGly, GlyGly.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00013а).

Список литературы / References

1. Агафонов А. В., Иванов К. В., Давыдова О. И., Краев А. С., Трусова Т. А., Захаров А. Г. Жидкофазный синтез солей ацетато- и оксалатотитанила бария как интермедиатов для получения наноразмерного титаната бария // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56, № 7. С. 1087–1091. [Agafonov A. V., Ivanov K. V., Davydova O. I., Kraev A. S., Trusova T. A., Zakharov A. G. Liquid-phase synthesis of barium acetatotitanate and barium oxalatotitanate as intermediates for preparing nanosized barium titanate // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2011. Vol. 56. № 7. P. 1025–1028].
2. Алексеева О. В., Багровская Н. А., Ситникова О. Г., Назаров С. Б. Исследование антиоксидантной активности нанокмозитов на основе полистирола // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 3. С. 90–96. [Alekseeva O. V., Bagrovskaya N. A., Sitnikova O. G., Nazarov S. B. Issledovanie antioksidantnoy aktivnosti nanokompozitov na osnove polistirola (Study of antioxidant activity of fullerene-containing nanocomposites) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie. (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2011. Iss. 3. P. 90–96.
3. Li L., Ma R., Ebina Y., Iyi N., Sasaki T. Positively charged nanosheets derived via total delamination of layered double hydroxides // Chem. Mater. 2005. Vol. 17, № 17. P. 4386–4391.
4. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. Москва : БИНОМ. Лаб. знаний, 2008. 134 с. [Kobayasi N. Vvedenie v nanotekhnologiyu (Introduction in nanotechnology). Moscow : BINOM. Lab. znaniy, 2008. 134 p.].
5. Усольцева Н. В. Жидкие кристаллы: лиотропный мезоморфизм. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2011. 316 с. [Usol'tseva N. V. Zhidkie kristally: liotropnyy mezomorfizm. (Liquid crystals: lyotropic mesomorphism). Ivanovo : Ivanovo State University, 2011. 316 p. (in Russian)].
6. Canet I., Meddour A., Courtieu J., Canet J. L., Salain J. New and accurate method to determine the enantiomeric purity of amino acids based on deuterium NMR in a cholesteric lyotropic liquid crystal // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. P. 2155–2156.
7. Alonso C., Eliash R., Jensen T. R., Kjaer K., Lahav M., Leiserowitz L. Guest intercalation at corrugated surface of host monolayer crystal on water. Cholesteryl-l-glutamate and water soluble amino acids // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123, № 41. P. 10105–10106.
8. Kato T., Ihata O., Ujiie S., Tokita M., Watanabe J. Self-assembly of liquid-crystalline polyamide complexes through the formation of double hydrogen bonds between a 2,6-bis(amino)pyridine moiety and benzoic acids // Macromolecules. 1998. Vol. 31. P. 3551–3555.
9. Евдокимов Ю. М., Сычев В. В. Принципы создания наноконструкций с использованием молекул нуклеиновых кислот в качестве строительных блоков // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 2. С. 194–206. [Yevdokimov Yu. M., Sytchev V. V. Principles of the design of nanostructures with nucleic acid molecules as building blocks // Russian Chemical Reviews. 2008. Vol. 77, № 2. P. 193–204].
10. Tang Y., Tirrell D. A. Attenuation of the editing activity of the *Esherichia coli* leucyl-tRNA synthetase allows incorporation of novel amino acids into proteins in vivo // Biochemistry. 2002. Vol. 41, № 34. P. 10635–10645.
11. Варфоломеев С. Д., Евдокимов Ю. М., Островский М. А. Сенсорная биология, сенсорные технологии и создание новых органов чувств человека // Вестн. РАН. 2000. Т. 70, № 2. С. 99–108. [Varfolomeev S. D., Evdokimov Yu. M., Ostrovskiy M. A. Sensornaya biologiya, sensornye tekhnologii i sozдание novykh organov chuvstv cheloveka (Sensory biology, sensor technologies and the creation of new human senses) // Vestnik RAN. 2000. Vol. 70, Iss. 2. P. 99–108. (in Russian).].
12. Ермак И. М., Давыдова В. Н. Взаимодействие бактериальных липополисахаридов с растворимыми белками макроорганизма и поликатионами // Биологические мембраны : журн. мембранной и клеточной биологии. 2008. Т. 25, № 5. С. 323–342. [Yermak I. M., Davydova V. N. Interaction of bacterial lipopolysaccharides with soluble proteins of microorganism and with polycations // Biochemistry

- (Moscow) supplement series A: Membrane and cell biology. 2008. Vol. 25, № 5. P. 323–342. (in Russian).]
13. *Заводинский В. Г., Гниденко А. А., Давыдова В. Н., Ермак И. М.* Компьютерное моделирование взаимодействия бактериального эндотоксина с поликатионом-хитазаном // Химия и компьютерное моделирование. Бултеровские сообщения. 2003. Т. 4, № 2. С. 11–12. [*Zavodinskiy V. G., Gnidenko A. A., Davydova V. N., Ermak I. M.* Komp'yuternoe modelirovanie vzaimodeystviya bakterial'nogo endotoksina s polikationom-khitazanom (Computer simulation of the interaction of bacterial endotoxin to the polycation-hitazanom) // Khimiya i komp'yuternoe modelirovanie. Butlerovskie soobshcheniya. 2003. Vol. 4, № 2. P. 11–12. (in Russian).]
 14. *Cabrele Ch., Langer M., Beck-Sickinger A.G.* Amino acid side chain attachment approach and its application of the synthesis of tyrosine-containing cyclic peptides // *J. Org. Chem.* 1999. Vol. 64, № 12. P. 4353–4361.
 15. *Rodriguez E. C., Winans K. A., King D. S., Bertozzi C. R.* A strategy for the chemoselective synthesis of O-linked glycopeptides with native sugar-peptide linkages // *J. Amer. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119, № 41. P. 9905–9906.
 16. *Zheng L., Flora K., Brennan J.D.* Improving the performance of a sol-gel-entrapped metal-binding protein by maximizing protein thermal stability before entrapment // *Chem. Mater.* 1998. Vol. 10, № 12. P. 3974–3983.
 17. *Reichert J., Schiffrin A., Auwarter W., Weber-Bargioni A., Marschall M., Dell'Angela M., Cvetko D., Bavdek G., Cossaro A., Morgante A., Barth J.V.* L-Tyrosineon Ag(111): Universality of the amini acid 2D zwitterionic bonding scheme // *ACS-Nano.* 2010. Vol. 4, № 2. P. 1218–1226.
 18. *Wesolowsk M., Erecinska J.* Relation between chemical structure of amino acids and their thermal decomposition – Analysis of the data by principal component analysis // *J. Therm. Analys. Calor.* 2005. Vol. 82, № 2. P. 307–313.
 19. *Roux M. V., Notario R., Segura M., Guzman-Mejia R., Juaristi E., Chickos J.S.* Thermophysical study of several α - and β -amino acid derivatives by differential scanning calorimetry (DSC) // *J. Chem. Eng. Data.* 2011. Vol. 56. P. 3807–3812.
 20. *Яблоков В. А., Смельцова И. Л., Фаерман В. И.* Термическая стабильность аминокислот // Журн. общей химии. 2013. Т. 83, № 3. С. 423–427. [*Yablokov V. A., Smeltsova I. L., Faerman V. I.* Thermal stability of amino acids // *Russian Journal of General Chemistry.* 2013. Vol. 83, № 3. P. 476–480].
 21. *Селифонова Е. И., Чернова Р. К., Коблова О. Е.* Термогравиметрическое изучение L- α -аминокислот // Изв. Саратов. ун-та. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2008. Т. 8, № 2. С. 23–28. [*Selifonova E. I., Chernova R. K., Koblova O. E.* Termogravimetricheskoe izuchenie L- α -aminokislot (Thermogravimetric study of L- α -amino acids) // *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya: Himiya. Biologiya. Ekologiya.* 2008. T. 8, № 2. С. 23–28. (in Russian).]
 22. *Калинин Ф. Л., Лобов В. П., Жидков В. А.* Справочник по биохимии. Киев: Наукова Думка, 1971. 1013 с. [*Kalinin F. L., Lobov V. P., Zhidkov V. A.* Spravochnik po biokhimii. (Handbook of biochemistry). Kiev: Naukova Dumka, 1971. 1013 p.]
 23. *Терней А.* Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. 651 с. [*Terney A.* Sovremennaya organicheskaya khimiya (Modern organic chemistry). M.: Mir, 1981. 651 p. (in Russian).]
 24. *Rodante F., Marrosu G.* Thermal analysis of some α -amino acids using simultaneous TG-DSC apparatus. The use of dynamic thermogravimetry to study the chemical kinetics of solid state decomposition // *Thermochimica Acta.* 1990. Vol. 171. P. 15–29.
 25. *Rak J., Lubkowski J., Nikel I., Przybylski J., Blazejowski J.* Thermal properties, crystal lattice energy, mechanism and energetics of the thermal decomposition of hydrochlorides of 2-amino acid esters // *Thermochimica Acta.* 1990. Vol. 171. P. 253–277.
 26. *Rodante F., Marrosu G., Catalani G.* Thermal analysis of different series of dipeptides // *Thermochemica Acta.* 1992. Vol. 197, № 2. P. 147–160.
 27. *Badelin V. G., Kulikov O. V., Vatagin V. S., Utzig E., Zielekiewicz A., Zielekiewicz W., Krestov G.A.* Physico-chemical properties of peptides and their solutions // *Thermochim. Acta.* 1990. Vol. 169. P. 81–92.
 28. *Ватагин В. С., Баделин И. Г.* Дериватографическое исследование глицилсодержащих пептидов // Журн. хим. термодин. и термохимии. 1993. Т. 2, № 1. С. 101–105. [*Vatagin V. S., Badelin I. G.* Derivatograficheskoe issledovanie glitsilsoderzhashchikh peptidov // Zhurn. khim. termodin. i termokhimii. 1993. Vol. 2, № 1. P. 101–105. (in Russian).]
 29. *Козлов В. А., Ватагин В. С., Баделин В. Г.* Термодинамические характеристики плавления-разложения β -аланил- β -ланина и β -аланил-глицина // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1985. Т. 28, № 12. С. 121–123. [*Kozlov V. A., Vatagin V. S., Badelin V. G.* Termodinamicheskie kharakteristiki plavlenniya-razlozheniya β -alanil- β -lanina i β -alanil-glitsina (Thermodynamic characteristics melting-decomposition β -alanyl- β -alanina and β -alanyl-glycina) // *Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnol.* 1985. Vol. 28, № 12. P. 121–123. (in Russian).]
 30. *Rodante F., Marrosu G., Catalani G.* Thermal analysis of some α -amino acids with similar structures // *Thermochimica Acta.* 1992. Vol. 194. P. 197–213.
 31. *Domalski E. S., Hearing E. D.* Heat capacities and entropies of organic compounds in the condensed phase // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1996. Vol. 25, № 1. P. 1–523.
 32. *Drebushchak V. A., Kovalevskya Y. A., Paukov I. E., Boldyreva E. V.* Low-temperature heat capacity of diglycylglycine: Some summaries and forecasts for the

- heat capacity of amino acids and peptides // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. Vol. 93, № 3. P. 865–869.
33. Gomez J., Hilser V.J., Xie D., Freire E. The heat capacity of proteins // Proteins Proteins: Struct. Funct. Genet. 1995. Vol. 22. P. 404–412.
34. Lazaridis T., Karplus M. Heat capacity and compactness of denatured proteins // Biophys. Chem. 1999. Vol. 78. P. 207–214.
35. Biemann K., McCloskey J. Mass spectra of organic molecules. II Amino acids // J. Amer. Chem. Soc. 1962. Vol. 84, № 16. P. 3192–3193.
36. Biemann K., Seibl J., Gapp F. Mass spectra of organic molecules. I. Ethyl esters of amino acids // J. Amer. Chem. Soc. 1961. Vol. 83, № 18. P. 3795–3804.
37. Junk G., Svec H. The mass spectra of the α -amino acids. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. Vol. 85, № 7. P. 839–845.
38. NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry>
39. Doua J., Basiuk V.A. Pyrolysis of amino acids, recovery of starting materials and yields of condensation products // J. Anal. Appl. Pyrol. 2000. Vol. 56, № 1. P. 113–121.

Поступила в редакцию 12.09.2014 г.