Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 3

ХИМИЯ

А. А. СТРЕПИХЕЕВ, С. М. СКУРАТОВ, С. М. ШТЕХЕР, Р. С. МУРОМОВА, Е. П. БРЫКИНА и О. Н. КАЧИНСКАЯ

О ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ АМИНО- И КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В АМИНОКИСЛОТАХ

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 13 XII 1954)

Взаимное влияние атомов в молекуле и, более широко, взаимодействие молекул вещества в различных агрегатных и фазовых состояниях являются одними из важнейших причин, определяющих свойства химических соединений, в частности их реакционную способность. Интенсивно развивающаяся и привлекающая внимание многих исследователей проблема взаимного влияния атомов в органических соединениях (1), к сожалению, до настоящего времени не имеет достаточно прочного количественного экспериментального фундамента.

Одним из средств накопления экспериментальных данных в этой области является нахождение разнообразных энергетических характеристик химических соединений, близких друг к другу по строению, но отличных по взаимному расположению атомов или их групп.

В данной работе сообщаются результаты определения теплот горения нескольких аминокислот жирного ряда, содержащих аминогруппу в различных положениях по отношению к карбоксилу, и двух солей алкилендиаминов с алкилендикарбоновыми кислотами.

Примененная нами для измерения теплот горения методика * давала возможность получать результаты с точностью 0,02—0,03%.

Все объекты исследования были синтезированы, очищены рядом последовательных перекристаллизаций (с контролем точек плавления) и тщательно осушены над пятиокисью фосфора до строго постоянного веса. Окончательным критерием чистоты вещества мы, однако, считали неизменность данных по теплотам горения для разных степеней очистки данного вещества.

В табл. 1 приведены полученные нами экспериментальные результаты. В графе теплота горения даны в кал$_{15°}$ изменения энтальпии в процессе изотермического (при 20°) горения исследуемых веществ в твердом состоянии при давлении 1 атм. и при образовании в качестве продуктов реакции газообразных CO_2 и N_2 и жидкой H_2O (также при давлении 1 атм.). Так как все исследованные в этой работе соединения при плавлении разлагаются или отщепляют воду и теплоты их плавления определить принципиально невозможно, данные по теплотам их горения не могут быть даже расчетом отнесены к жидкому состоянию.

Из данных, приведенных в табл. 1, можно сделать следующие заключения.

Теплоты горения аминокапроновых кислот с различным положением аминогруппы относительно карбоксила (α-, γ-, δ и ε-кислоты) очень близки между собою. Это указывает на отсутствие значительного энергетиче-

* Описание методики см. (2).

ского взаимодействия в молекуле, передаваемого по цепи, даже при столь различных положениях аминогруппы, как в α- и ε-кислотах (для этих кислот нами найдены близкие по величине теплоты горения). Более того, соль адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (соль АГ), брутто-формула которой соответствует удвоенной брутто-формуле амино-капроновых кислот при одинаковом с ε-аминокапроновой кислотой соотношением амино- и метиленовых групп, имеет молекулярную теплоту горения ровно в 2 раза больше, чем последняя. Соль себациновой кислоты и тетраметилендиамина (соль СТ) имеет молекулярную теплоту горения на 312,4 ккал/моль больше, чем соль АГ, что в точности равно удвоенному инкременту метиленовой группы для алканов, в полном соответствии с простой аддитивной схемой. Отсутствие в этих солях непрерывной цепи ковалентных связей между амино- и карбоксильной группами и полное равенство их теплот горения и теплот горения аминокислот, где такая цепь имеется, дают основание утверждать, что для данного случая индукционное влияние, передаваемое по цепи, по крайней мере в твердом состоянии, даже при α-замещении не изменяет теплосодержания вещества.

Таблица 1

Вещество	Формула	Т-ра пл. в °С	Теплота горения в ккал$_{15°}$/моль
γ-аминомасляная кислота	$NH_2(CH_2)_3COOH$	196	545,7
δ-аминовалериановая кислота	$NH_2(CH_2)_4COOH$	158	701,8
α-аминокапроновая кислота	$CH_3(CH_2)_3CHNH_2COOH$	~300	855,9
γ-аминокапроновая кислота	$CH_3CH_2CHNH_2(CH_2)_2COOH$	187	854,2
δ-аминокапроновая кислота	$CH_3CHNH_2(CH_2)_3COOH$	170	854,9
ε-аминокапроновая кислота	$NH_2(CH_2)_5COOH$	201	855,9
ζ-аминоэнантовая кислота	$NH_2(CH_2)_6COOH$	188	1011,5
ω-аминононановая кислота	$NH_2(CH_2)_8COOH$	185	1321,9
Соль АГ	$NH_2(CH_2)_6NH_2HOOC(CH_2)_4COOH$	184	1711,8
Соль СТ	$NH_2(CH_2)_4NH_2HOOC(CH_2)_8COOH$	177	2024,2

Сравнивая теплоты горения ω-аминокислот с различным числом углеродных атомов от 4 до 9, находим аналогичную жирным кислотам закономерность ([3]): непостоянство разностей теплот горения для соседних гомологов и постоянство ее для гомологов, взятых через один («четных» и «нечетных»). Это, повидимому, является следствием различия в энергиях кристаллических решеток этих кислот.

Таблица 2

Кислоты	Теплоты горения, ккал/моль		Теплота плавл. жирн. к-ты, ккал/моль	Теплота горения жирн. к-ты (тверд.), ккал/моль	Разность теплоты горения амино- и жирных к-т в тверд. сост., ккаль/моль
	амино-к-та (тверд.)	жирн. к-та (жидк.)			
Валериановая	701,8	678,5	1,9	676,6	25,2
Капроновая	855,9	834,8	3,6	831,2	24,7
Энантовая	1011,5	991,1	3,6	987,5	24,0
Нонановая	1321,9	1303,7	6,2	1297,5	24,4
Средн.	—	—	—	—	24,6 ± 0,4

Далее мы попытались оценить энергию замещения водорода в жирных кислотах на аминогруппу. Для этого мы, не имея возможности привести теплоты горения аминокислот к жидкому или газообразному состоянию, привели, используя литературные данные, теплоты горения соответствую-

щих жирных кислот к твердому состоянию и, вычитая их из теплот горения аминокислот, нашли инкремент замещения водорода в жирной кислоте на аминогруппу в ω-положении. Этот инкремент для всех исследованных кислот (кроме масляной) оказался довольно постоянным и независимым от длины цепи углеродных атомов.

Полученные данные приведены в табл. 2.

Сравнивая этот инкремент с инкрементом замещения водорода алканов на аминогруппу, принятым нами, по имеющимся литературным данным, равным 27,6 ккал, можно оценить энергию взаимодействия амино- и карбоксильных групп в ω-аминокислотах (для твердого состояния) равной около 3,0 ккал/моль. Эту величину следует рассматривать как весьма приближенную из-за отсутствия в литературе вполне надежных данных по теплотам горения аминов жирного ряда.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Состояние теории химического строения в органической химии, Изд. АН СССР, 1954. [2] С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев и др., Уч. зап. МГУ, в. 164, 73 (1953). [3] P. E. Verkade, F. Coops, Rec. trav. chim., **46**, 903 (1927).