

помимо основной фазы, содержали рефлексы, относящиеся к кобальтиту самария SmCoO_3 и твердому раствору на основе манганита бария $\text{BaMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$.

Соединения номинального состава $\text{Sm}_3\text{Ba}_3(\text{Cu},\text{Co})_6\text{O}_{14-2\delta}$ ($\text{SmBaCu}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$) являются твердыми растворами типа $\text{SmBa}_{2-z}\text{Sm}_z(\text{Cu},\text{Co})_3\text{O}_{7-\delta}$. По данным РФА установлено, что при замещении меди на кобальт область гомогенности твердых растворов лежит в интервале составов $0 \leq x \leq 0.5$. Кристаллическая структура данных соединений была описана в рамках тетрагональной ячейки с утроенным параметром c ($a_p \times a_p \times 3a_p$) пространственной группы $P4/mmm$. Для всех однофазных образцов рассчитаны параметры элементарной ячейки.

Установлено, что при увеличении концентрации кобальта в образцах параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов монотонно уменьшаются, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»

ЭНТАЛЬПИИ СУБЛИМАЦИИ И СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ АМИНОКИСЛОТ И ИХ АЦЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ

Тюнина В.В.⁽¹⁾, Краснов А.В.⁽¹⁾, Гиричев Г.В.⁽¹⁾, Тюнина Е.Ю.⁽²⁾

⁽¹⁾Ивановский государственный химико-технологический университет

153000, г. Иваново, пр. Фр. Энгельса, д. 7

⁽²⁾Институт химии растворов РАН

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

Развитие представлений о пространственной организации и механизмах функционирования сложных макромолекул невозможно без экспериментальных данных о физико-химических свойствах мономерных структурных единиц, оценке термодинамических параметров связывания между ними и влияния модификации структуры на характер взаимодействия биомолекул. Важное значение имеют данные по энтальпиям парообразования (испарения или сублимации), которые практически отсутствуют для низколетучих биосоединений. Кроме того, термохимические характеристики парообразования позволяют дать оценку энергиям связей, ответственным за реакционную способность соединений, и в комплексе с другими методами исследования позволяют выявить и охарактеризовать различные виды внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Аминокислоты и их производные широко используются как модельные структурные единицы биополимеров (полипептидов, протеинов). Несмотря на то, что на протяжении десятилетий они вызывают пристальное внимание исследователей, до сих пор недостаточно полно изучены отдельные аспекты термохимического поведения этих веществ по сравнению с другими классами азоторганических соединений. Исследование термодинамики фазовых переходов аминокислот и их производных способствует более глубокому пониманию особенностей кристаллического состояния полярных органических веществ, имеющих донорные и акцепторные группы, способные к образованию водородных связей.

На основе анализа экспериментальных данных по термодинамическим (энтальпии сублимации, теплоемкости) свойствам и структурным характеристикам кристаллических аминокислот, имеющих боковые радикалы различной природы, и некоторых амидов их N-ацетилпроизводных, исследованы эффекты молекулярной формы, плотности упаковки молекул и свободного объема в энтальпиях сублимации исследуемых органических кристаллов. Проведено определение энтальпии сублимации L-фенилаланина эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара: $\Delta H_{\text{sub}}^{298}(\text{Phe}) = 149 \pm 6$ кДж/моль. Предложены многопараметрические корреляции между энтальпией сублимации и молекулярными дескрипторами исследуемых веществ. Молекулярная структура аминокислот и некоторых их N-ацетилпроизводных амидов охарактеризована набором геометрических (стерических) (V_w , D_{pac} , M) и электронных (μ , N_{HB}) дескрипторов, которые были вычислены полуэмпирическим методом AM1. Оценены вклады в величину энтальпии сублимации соединений от объемных факторов, эффекта электростатического притяжения цвиттер-ионов и образования водородных связей в кристаллах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ №11-03-00013а.