СТАТЬИ

УДК 544.3

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ СГОРАНИЯ АМИНОКИСЛОТ И АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ ПО ИХ ЭЛЕМЕНТНОМУ СОСТАВУ И СТРУКТУРЕ

Саралов А.И.

*Институт экологии и генетики микроорганизмов Уральского отделения
Российской академии наук, Пермь, e-mail: saralov@iegm.ru*

Экспериментальные определения энтальпий сгорания ряда чистых биоорганических соединений в калориметрической бомбе с газообразным кислородом сопряжены с рядом технических сложностей и получаемые результаты нередко имеют значительные расхождения. Поэтому при изучении термохимии сгорания биологически важных мономеров особое значение приобретают расчетные методы. В данной работе представлено два эмпирических уравнения расчета значений стандартных энтальпий сгорания (ΔH_C^0): одно для протеиногенных α -аминокислот, другое для моноциклических пиримидиновых и бициклических пуриновых азотистых оснований. Впервые расчет ΔH_C^0 этих важнейших биоорганических мономеров осуществлен лишь на знании их элементного состава и пространственной структуры. В качестве исходного уравнения для вычисления ΔH_C^0 было использовано выражение изменения стандартной свободной энергии при окислительно-восстановительных реакциях $\Delta G^0 = -n \cdot E \cdot \Delta E^0 = -(n \cdot \Delta E^0 \cdot 96,485) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, где n – число молей электронов, переносимых в ходе реакции от восстановителя к окислителю; F – число Фарадея, заряд моля электронов в кулонах ($1F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$); ΔE^0 – стандартная разность электродных потенциалов (в вольтах), равная +1,229 В при восстановлении кислорода до воды. В заключении указано на структуру и элементный состав α -аминокислот и азотистых оснований в числе детерминирующих физико-химических факторов отбора специфических протобиомономеров при возникновении и поэтапной самоорганизации генетического кода.

Ключевые слова: термохимия, энергия сгорания, энтальпия сгорания, аминокислоты, азотистые основания

CALCULATION OF COMBUSTION ENTHALPIES AMINO ACIDS AND NUCLEOBASES ACCORDING TO THEIR ELEMENT COMPOSITION AND STRUCTURE

Saralov A.I.

*Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms, Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
Perm, e-mail: saralov@iegm.ru*

Experimental determination of enthalpies of combustion for a number of pure bioorganic compounds in a calorimetric bomb with gaseous oxygen are fraught with a number of technical difficulties and the results obtained have significant differences. Therefore, when studying the thermochemistry of the combustion of biologically important monomers, calculation methods are of particular importance. This paper presents two empirical equations for calculation the values of standard combustion enthalpies (ΔH_C^0), one for proteinogenic amino acids, the other for monocyclic pyrimidine and bicyclic purine nucleobases. For the first time, the ΔH_C^0 calculation of these most important bioorganic monomers was carried out only on the knowledge of their elemental composition and spatial structure. As the initial equation for calculating the ΔH_C^0 , has been used the expression for the change in the standard free energy during redox reactions $\Delta G^0 = -n \cdot E \cdot \Delta E^0 = -(n \cdot \Delta E^0 \cdot 96,485) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, where n is the number of moles of electrons transferred during the reaction from the reducing agent to the oxidizing agent; F is Faraday constant, the charge of a mole of electrons in coulomb, $1F = 96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, ΔE^0 is a standard difference of electrode potentials in volts, equal to 1,229 V when reduction of oxygen to water. The conclusion indicates the structure and elemental composition of amino acids and nucleobases among the determining physical and chemical factors for the selection of specific protobionomers during the origin and phased self-organization of the genetic code.

Keywords: thermochemistry, energy of combustion, enthalpy of combustion, amino acids, nucleobases

Стандартные аминокислоты, входящие в состав белков, и гетероциклические азотсодержащие основания, входящие в состав нуклеиновых кислот, относятся к наиболее значимым компонентам всех живых организмов. Соответствие последовательности нуклеотидов в биополимерах РНК и ДНК с последовательностью аминокислот в биополимерах белка определяет генетический код [1]. При обсуждении проблемы возникновения генетического кода отмечена важность изучения факторов дифферен-

цированного отбора протобиомономеров и особенностей пребиотического синтеза при абиогенезе и начальных биогенных стадиях [2]. В древних гидротермальных системах с CO , CO_2 , H_2 , NH_3 , CH_4 , H_2S и H_2O могли синтезироваться пребиотические молекулы формальдегида и циановодорода, затем из их смесей мог осуществляться абиогенный синтез углеводов, аминокислот и азотистых оснований [3, 4]. Предполагается возможность пребиотического синтеза азотистых оснований при облуче-

нии ультрафиолетом пиримидина и пурина в холодных астрофизических условиях на первобытной Земле и других космических объектах Вселенной [5–7].

В этом плане особый интерес представляет собой изучение термохимии аминокислот и азотистых оснований, взаимосвязи между их структурой и энергетикой. Широко практикуется экспериментальное определение энергии сгорания ряда чистых биоорганических соединений в калориметрической бомбе с газообразным кислородом до CO_2 , H_2O , N_2 и H_2SO_4 [8]. Эти анализы сопряжены с рядом технических сложностей и могут иметь существенные расхождения. Поэтому при изучении термохимии сгорания биологически важных мономеров особое значение приобретают расчетные методы [9–11]. Обычно для приближенных оценок изменения стандартной энтальпии той или иной реакции (ΔH_C^0) используют эмпирические значения энергетических вкладов одинарных и кратных связей атомов, групп атомов в резонансных структурах.

Цель работы: приближенные вычисления значений стандартных энтальпий сгорания протеиногенных аминокислот и азотистых оснований по их элементному составу и пространственной структуре.

Возможность оценки изменений свободной энергии и энтальпии сгорания биохимических соединений на основе их элементного состава

Внутренняя энергия системы может изменяться при совершении работы или в процессе передачи энергии в виде теплоты (ΔH , энтальпия, теплосодержание, тепловая функция Гиббса) [8]. Для характеристики самопроизвольных (необратимых) биохимических процессов, протекающих при постоянных температуре и давлении, принято использовать изменение свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G_{T,p} = \Delta H - T \cdot \Delta S,$$

где ΔS – изменение энтропии, T – термодинамическая температура.

При сгорании питательных веществ ΔH обычно значительно больше $T \cdot \Delta S$, поэтому она не очень сильно отличается от ΔG и может служить приближительной мерой совершаемой работы. Число электронов (n_e), участвующих в полном окислении вещества, рассчитывают исходя из числа атомов в молекуле данного вещества (n_C , n_H , n_S , n_O) и соответствующей им валентности [8]:

$$n_e = 4n_C + n_H + 6n_S - 2n_O.$$

Анализ стандартных значений термодинамических величин ΔG_C^0 и ΔH_C^0 позволяет полнее понять сущность структурных единиц соединений (атомов, ядер, электронов), связь атомов друг с другом и взаимодействие групп атомов в молекуле.

В электрохимии изменение свободной энергии Гиббса принято выражать через электродные потенциалы, связанные с переносом электронов через границу между гальваническим электродом и электролитом при прохождении электрического тока [8]. В этом случае используют функциональную связь ΔG^0 со стандартной разностью окислительно-восстановительных потенциалов ΔE^0 (при pH7, 25 °C) сопряженных пар окислитель-восстановитель:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -\Delta E^0(B) \cdot n_e \cdot F \text{ (Кл} \cdot \text{моль}^{-1}) = \\ &= -n_e \cdot \Delta E^0 \cdot 96,485 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \end{aligned}$$

где F – число Фарадея, n_e – число электронов, переносимых от восстановителя к окислителю.

По шкале электродных потенциалов значение ΔE^0 полуреакции кислород-водород ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) равен +1,229 В. Следовательно, максимальная работа ($-\Delta G^0$), которую может совершить поток электронов во внешней цепи, обусловленной электрохимической реакцией кислород-водород, составляет:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -2 \cdot 1,229 \text{ (В)} \cdot 96,485 \text{ (Кл} \cdot \text{моль}^{-1}) = \\ &= -237,16 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

С другой стороны, из калориметрических данных стандартная свободная энергия сгорания H_2 (ΔG_C^0) тоже равна –237,2 кДж·моль^{–1}.

Окислительно-восстановительным парам O_2 – H_2O и H^+ – H_2 в биохимическом отношении принадлежит исключительно важная роль [8]. Между ними располагается множество других пар окислительно-восстановительных реакций живой клетки. Учитывая значение электродного потенциала электрохимической реакции кислород-водород (ΔE^0 1,229 В), количественный состав атомов в биологически важных соединениях (n_C , n_H , n_S , n_O) и соответствующие им валентности можно приближенно оценить ΔG_C^0 и теплоту сгорания ΔH_C^0 по следующему эмпирическому уравнению:

$$-96,485 [4n_C + 1,229n_H + 6n_S - 2n_O].$$

При сгорании органических соединений (ОС) происходит перемещение валентных электронов от атомов углерода, водорода и серы к атомам экзогенного газообразно-

го кислорода. При сгорании ОС, богатых атомами кислорода, в калориметрической бомбе будет расходоваться меньше газообразного кислорода и бомба будет меньше выделять в окружающую среду тепла ($-Q_v$). При замещении атомов водорода, связанных с углеродом, атомами кислорода или группами кислородсодержащих атомов ($-\text{CONH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$) изменяется состав и электронная структура молекулы, и, следовательно, уменьшается теплота сгорания ОС. Поэтому расчет ΔG_C^0 , ΔH_C^0 и количества электронов (n_e), участвующих в полном окислении представителей различных классов кислородных ОС, можно осуществить путем внесения поправки в единственный параметр $\leq -2n_0$.

Расчет ΔH_C^0 протеиногенных аминокислот

Стандартные аминокислоты белков представляют собой карбоновые кислоты с альфа-аминогруппой $-\text{NH}_2$, присоединенной к атому углерода, связанного с карбоксильной группой $-\text{COOH}$. Они различаются между собой структурой «боковых цепей». Определенные α -аминокислоты имеют дополнительную карбоксильную (Asn, Gln) или аминогруппу (Asn, Gln), $-\text{OH}$ или $-\text{SH}$ -группу (Ser, Thr, Tyr, Cys), ароматические (Phe, Tyr) или азотсодержащие гетероциклы (Pro, His, Trp). Из-за различий в элементном составе и электронной структуре α -аминокислот уравнения оценки их ΔH_C^0 отличаются значением поправки в параметре $\leq -2n_0$ (табл. 1).

Уравнения вычисления ΔH_C^0 для 11-ти C_2 – C_5 аминокислот аналогичны таковым для карбоновых кислот и спиртов ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$):

$$\Delta H_C^0 = -96,485 [4n_C + 1,229n_H - (2,0 \div 1,6)n_0].$$

В уравнениях оценки ΔH_C^0 для 6-ти C_5 – C_{11} аминокислот с кратными связями (Arg и циклические) параметр $-2n_0$ замещен на $-(1,35 \div 0,25)n_0$. Наиболее существенная поправка ($-0,25n_0$) внесена в уравнение ΔH_C^0 для единственного бициклического наиболее высокомолекулярного триптофана ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$). Поэтому число электронов, участвующих в полном окислении Trp в микрокалориметре за счет газообразного кислорода, будет максимальным и достигать $55,5 n_e^*$, превышая соответствующее значение $52,0 n_e$ по литературным данным [8].

Вычисление ΔH_C^0 α -аминокислот можно производить с аналогичной хорошей точностью и по следующему эмпирическому уравнению ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$):

$$\Delta H_C^0 = -96,485 [n^* + 0,229n_H].$$

Для большинства протеиногенных аминокислот стандартная энергия сгорания ΔG_C^0 превышает ΔH_C^0 , так как у них изменение энтропии ΔS_C^0 имеет положительное значение и работа по изменению объема окружения незначительна [11, 12]. В этом случае приближенную оценку ΔG_C^0 по эмпирическому уравнению можно произвести путем сокращения значения параметра $\leq -2n_0$ до $-(1,80 \div 1,95)n_0$. Значение ΔH_C^0 существенно превышает ΔG_C^0 (на 2,6–2,8%) лишь у серусодержащих метионина, цистеина и цистина [8, 11, 19]. В этом случае при расчете ΔG_C^0 параметр $-1,7n_0$ (для ΔH_C^0), напротив, следует повысить до $-2n_0$. Значение ΔH_C^0 несколько превышает ΔG_C^0 ($\sim$ на 0,1%) и у C_6 углеводородных аминокислот лейцина и изолейцина ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$), имеющих отрицательное значение ΔS_C^0 [8–15].

Следует отметить тот факт, что в хронологии появления определенных α -аминокислот в биополимерах белка (от #1Cys до #20Trp) и соответствующим им составом кодонов просматривается определенная согласованность с параметром $\leq -2n_0$ (от $-2n_0$ до $-0,25n_0$) в таблице расчета ΔH_C^0 . В корне кодонов для первых C_2 – C_5 аминокислот (#1, 2, 3, 5, 8, 11, 14) в первой позиции доминирует гуанин (G_1), а во второй позиции аденин (A_2), но отсутствует урацил. Напротив, урацил содержится в первой позиции кодонов (U_1) для C_3 серусодержащей спирто-аминокислоты #19Cys (UG^{UC}), для C_9 и C_{11} циклических аминокислот #17Phe (UU^{UC}), #18Tyr (UA^{UC}), #20Trp (UGG), для неканонических аминокислот C_3 спирто-аминокислоты селеноцистеина #21SeC (UGA) [38], C_{12} пирролизина #22Pyl (UAG) [39] и у стоп-кодонов (UGA, UA_{AG}). Из состава этих однократных и двукратных кодонов с U_1 для #17–22 аминокислот и терминирующих кодонов исключен цитозин [2].

Расчет ΔH_C^0 азотистых оснований

Гетероциклические азотистые основания, входящие в природные нуклеотидные последовательности, построены на основе плоских кольцевых структур шестичленного пиримидина $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ или бициклического пурина $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$. Главные и минорные азотистые основания различаются наличием (или отсутствием) боковых карбоксильных ($\text{C}=\text{O}$) и/или аминогрупп (NH_2), замещающих в замкнутых циклах атомы водорода. Однако все C_4 шестичленные кольца пиримидинов и C_5 сопряженные шести- и пятичленные (имидазольные) кольца пуринов содержат одну $\text{C}=\text{C}$ связь и по два атома азота в $\text{C}-\text{N}$ и $\text{C}=\text{N}$ связях.

Таблица 1

Экспериментальные и расчётные стандартные значения свободной энергии (ΔG_C^0) и энтальпии (ΔH_C^0) сгорания протеиногенных аминокислот, кДж·моль⁻¹

Аминокислота, кодоны и формула		Литературные данные		Расчётное – ΔH_C^0	Уравнение $\Delta H_C^0 = -96,485 [x]$
		$-\Delta G_C^0$ [8, 11]	$-\Delta H_C^0$ [источник]		
1		2	3	4	5
#1 Gly	GG_{AG}^{UC}				
	$NH_2 - CH_2 - COOH$	1008,3	966,1 [13]; 973,0 [14]; 973,1 [14, 15]; 974,1 [9]; 975,0 [11]; 977,6 [16]	978,8	$4n_C + 1,229n_H - 2n_O$
#2 Ala	GC_{AG}^{UC}	1642,0	1577,0 [13]; 1608,4 [16]; 1621,5 [10, 14]; 1622,9 [20]	1601,9	То же
#3 Asp	GA^{UC}	1690,1	1598,6 [16]; 1599,0 [10]; 1600,4 [17]; 1601,1 [9]	1601,9	То же
#11 Asn	AA^{UC}	1999,7	1906,6 [10]; 1928,5 [22]	1913,5	То же
#5 Glu	GA_{AG}	2314,7	2228,3 [16]; 2248,5 [9]; 2250,5 [18]; 2251,9 [10]	2225,0	То же
#14 Gln	CA_{AG}	2633,1	2558,9 [10]; 2572,3 [23]	2565,5	$4n_C + 1,229n_H - 1,9n_O$
#8 Thr	AC_{AG}^{UC}	2130,3	2053,9 [13]; 2071,9 [10]; 2084,6 [11]; 2101,5 [9]	2061,0	То же
#6 Ser	$UC_{AG}^{UC} + AG^{UC}$	1507,1	1426,0 [10]; 1441,9 [9]; 1446,3 [16]; 1448,2 [21]	1437,9	То же
#19 Cys	UG^{UC}	2178,3	2235,3 [10]; 2248,8 [19]	2238,7	$4n_C + 1,229n_H + 6n_S - 1,7n_O$
Цистин $C_6H_{12}O_4N_2S_2$	$S - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$ $S - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$	4133,8	4248,0 [11]	4240,3	То же

1		2	3	4	5
Окончание табл. 1					
#4 Val	$\text{GU}_{\text{AG}}^{\text{UC}}$	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad $ $\quad \quad \text{CH}_3 \text{ NH}_2$	2919,9 [10]; 2920,1 [23]; 2922,7 [9]	2925,3	$4n_{\text{C}} + 1,229n_{\text{H}} - 1,6n_{\text{O}}$
#15 Lys	AA_{AG}	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \quad \text{NH}_2$	3683,2 [9]	3686,3	$4n_{\text{C}} + 1,229n_{\text{H}} - 1,5n_{\text{O}}$
#12 Ile	$\text{AU}_{\text{A}}^{\text{UC}}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3 \text{ NH}_2$	3572,1 [10]; 3578,3 [13]; 3583,7 [9]	3577,4	$4n_{\text{C}} + 1,229n_{\text{H}} - 1,45n_{\text{O}}$
#9 Leu	$\text{CU}_{\text{AG}}^{\text{UC}} + \text{UU}_{\text{AG}}$	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad $ $\quad \quad \text{CH}_3 \text{ NH}_2$	3569,3 [23]; 3572,7 [10]; 3578,4 [9]; 3581,5 [15]	3577,4	То же
#7 Pro	$\text{CC}_{\text{AG}}^{\text{UC}}$		2727,8 [10]; 2738,6 [24]; 2746,2 [25]	2736,4	$4n_{\text{C}} + 1,229n_{\text{H}} - 1,35n_{\text{O}}$
#10 Arg	$\text{CG}_{\text{AG}}^{\text{UC}} + \text{AG}_{\text{AG}}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad $ $\quad \quad \text{NH} \text{ NH}_2$	3724,2 [16]; 3738,3 [15]; 3740,7 [10]	3734,5	$4n_{\text{C}} + 1,229n_{\text{H}} - 1,25n_{\text{O}}$
#18 Tyr	UA^{UC}		4413,3 [10]; 4419,8 [16]; 4428,1 [15]	4416,0	То же
#13 His	CA^{UC}		3180,6 [26]; 3195,6 [27]; 3205,5 [25]; 3212,0 [16]; 3220,3 [10]	3209,2	$4n_{\text{C}} + 1,229n_{\text{H}} - 0,9n_{\text{O}}$
#17 Phe	UU^{UC}		4627,3 [10]; 4637,5 [16]; 4646,3 [13]	4642,8	$4n_{\text{C}} + 1,229n_{\text{H}} - 0,7n_{\text{O}}$
#20 Trp	UGG		5615,7 [10]; 5628,3 [17]; 5629,6 [13]	5620,1	$4n_{\text{C}} + 1,229n_{\text{H}} - 0,25n_{\text{O}}$

Согласно теории резонанса, циклические молекулы ароматических и азотистых оснований описывают как суперпозицию (наложение) двух и более валентных структур, эквивалентных, но с обратным наложением одинарной и двойной связи [8, 12]. Переход одной резонансной формы в другую сопровождается перераспределением валентных электронов, но все ядра элементов остаются на прежних местах. Кольцевые молекулы с гибридными электронными структурами приобретают дополнительную стабилизирующую энергию резонанса и, следовательно, пониженную химическую реакционную способность.

Природные пуриновые и пиримидиновые основания с заместителями существуют в виде смеси двух и более изомеров, таутомерных форм, быстро переходящих одна в другую (табл. 2). В паре таутомеров один из атомов водорода легко переходит из одного положения в другое, что сопровождается изменением длин и характера других связей [1, 8]. Переходы атомов водорода осуществляются через замещающие боковые карбонильные и аминные группы. В молекулах аденина и цитозина таутомерное равновесие устанавливается между amino- и иминоформами, в гуанине, урациле и тимине – между кетонольными формами. В составе нуклеозидов основания существуют фактически в более устойчивых кето- и аминоформах. Тем самым у азотистых оснований с замещающими группами между резонансной стабилизацией и таутомерной диссоциацией атома водорода просматривается тесная структурная и функциональная связь.

При расчете теплоты сгорания гетероциклических оснований по их элементному составу и пространственной структуре необходимо учитывать число перемещаемых валентных электронов от атомов углерода и водорода к атомам газообразного кислорода, а также количество двойных связей $C=N$ и $C=C$ в резонансных структурах. Во всех таутомерных кислородсодержащих основаниях, существующих преимущественно в кетоформах с $C=O$ группами, число перемещаемых к экзогенному молекулярному кислороду электронов целесообразно уменьшить на одинаковую величину $-2n_o$.

Значение ΔH_C^0 при сгорании азотистых оснований можно рассчитать с хорошей точностью по следующему эмпирическому уравнению (кДж·моль⁻¹):

$$\Delta H_C^0 = -96,485 [4n_c + 1,229n_H + 3\frac{n^*}{n_H} - 2,0n_o],$$

где дополнительный параметр $3\frac{n^*}{n_H}$ учитывает общее количество кратных связей

$C=N$ и $C=C$ в резонансной структуре (n^*) и валентность атомов азота по отношению к содержанию атомов водорода в соединении (n_H). Для бициклических пуриновых оснований, не содержащих атомов кислорода (пурин и аденин), $-2n_o = 0$ и $n^* = 4,2$ ($3\frac{n^*}{n_H} = 3,15 - 2,52$), но для мочевой кислоты $C_5H_4O_3N_4$ с наибольшим количеством атомов кислорода значение $-2n_o = -6$ и $n^* = 1,3$ ($3\frac{n^*}{n_H} = 0,98$). При этом расчетное

ΔH_C^0 отличается от средних экспериментальных значений [29–32] на 0,02–0,28%. Также для главных моноциклических кислородсодержащих пиримидиновых оснований расчетное ΔH_C^0 отличается от средних экспериментальных значений [26, 33–37] на 0,03–0,17% (табл. 2). Для цитотоксического вещества аллоксана $C_4H_2O_4N_2$ с максимально допустимым содержанием атомов кислорода у пиримидиновых таутомеров значение $-2n_o = -8$ и $n^* = 1,0$ ($3\frac{n^*}{n_H} = 1,2$) разность между расчетным ΔH_C^0 и единственным экспериментально установленным значением [31] составила 0,80%.

Заключение

В данной работе обосновывается новый методологический подход расчета значений стандартных энтальпий сгорания (ΔH_C^0) протеиногенных аминокислот и азотистых оснований, учитывающий различия в их элементном составе и структурной организации.

Протеиногенные аминокислоты являются карбоновыми кислотами с альфа-аминогруппой $-NH_2$, связанной через атом углерода с карбоксильной группой $-COOH$, отличаются друг от друга структурой боковых групп. Предложено эмпирическое уравнение прямого расчета энтальпий сгорания α -аминокислот (кДж·моль⁻¹):

$$\Delta H_C^0 = -96,485 [4n_c + 1,229n_H + 6n_s - 2n_o],$$

где учтено число Фарадея $1F = 96485 \text{ Кл} \times \text{моль}^{-1}$ (заряд электрона, помноженный на число Авогадро); число атомов в молекуле (n_c, n_H, n_s, n_o) и соответствующие им валентности; сомножитель 1,229 при n_H отражает поправку на значение электродного потенциала электрохимической реакции кислород-водород ($\Delta E^0 1,229 \text{ В}$). Здесь сохранена форма записи основных составных частей уравнения расчета ΔH_C^0 , варьирует лишь параметр $-2n_o$ (от $-2n_o$ до $-0,25n_o$), уменьшаясь по мере усложнения строения боковых групп α -аминокислот.

Таблица 2

Экспериментальные и расчётные значения стандартной энтальпии сгорания азотистых оснований, кДж·моль⁻¹

Соединение и формула		Опытное –ΔH _C ⁰ [источник]	Рас- чётное значение	Уравнение ΔH _C ⁰ = –96,485 [x]
1		2	3	4
Пурин C ₅ H ₄ N ₄		2708,6 [29]	2708,0	$4n_C + 1,229n_H + 3\frac{n^*}{n_H}$, $n^* = n_C = C, N = C = 4,2$
Аденин C ₅ H ₅ N ₅		2764,9 [32]; 2777,1 [31]; 2779,0 [30]	2765,7	То же
Гуанин C ₅ H ₅ ON ₅		2497,4 [31]	2503,3	$4n_C + 1,229n_H + 3\frac{n^*}{n_H} - 2n_O$, $n^* = 3,0$
Гипок- сантин C ₅ H ₄ ON ₄		2427,6 [31]	2428,1	То же
Ксантин C ₅ H ₄ O ₂ N ₄		2159,0 [31]	2162,8	То же, $n^* = 2,0$
1		2	3	4
Мочевая кислота C ₅ H ₄ O ₃ N ₄		1919,8 [31]	1919,2	То же, $n^* = 1,3$
Цитозин C ₄ H ₅ ON ₃		2053,2 [34]; 2064,8 [33]; 2066,7 [35]; 2067,3 [26]	2059,5	То же, $n^* = 2,0$
Урацил C ₄ H ₄ O ₂ N ₂		1715,2 [36]; 1716,3 [33]; 1721,3 [26]	1719,0	То же, $n^* = 1,2$
Тимин (5-Мети- лурацил) C ₅ H ₆ O ₂ N ₂		2359,3 [36]; 2359,8 [33]; 2367,3 [35]; 2371,2 [37]	2363,8	То же, $n^* = 1,5$
Аллоксан C ₄ H ₂ O ₄ N ₂		1144,7 [31]	1153,8	То же, $n^* = 1,0$

Главные и минорные моноциклические пиримидиновые и бициклические пуриновые основания характеризуются наличием одной С=С связи, двух атомов азота в каждом цикле в составе ковалентных одинарной С–N и двойной С=N связей, участву-

ющих в перераспределении валентных электронов при переходе одной резонансной формы в другую. Гибридные электронные структуры придают кольцевым молекулам дополнительную стабилизирующую энергию резонанса. С другой стороны, бла-

годаря наличию замещающих боковых карбонильных C=O и/или аминных NH₂ групп природные азотистые основания существуют в виде смеси таутомерных форм. В паре таутомеров атом водорода способен переходить из одного положения в другое. В составе нуклеозидов основания существуют преимущественно в более устойчивых кето- и аминформах. У азотистых оснований таутомерия и резонанс взаимосвязаны. Для расчета их энтальпий сгорания предложено иное эмпирическое уравнение (кДж·моль⁻¹):

$$\Delta H_C^0 = -96,485 [4n_C + 1,229n_H + 3\frac{n^*}{n_H} - 2,0n_O],$$

где для таутомеров с C=O группами число перемещаемых к газообразному кислороду электронов уменьшается на одинаковую величину $-2n_O$; дополнительный параметр

$3\frac{n^*}{n_H}$ учитывает валентность атомов азота

и общее количество кратных связей C=N и C=C (n^*) в резонансной структуре по отношению к содержанию атомов водорода в соединении (n_H). Здесь в уравнении расчета ΔH_C^0 азотистых оснований нет варьирующих параметров, сохранена форма записи всех его составных частей.

При изучении проблемы происхождения генетического кода при абиогенезе и начальных биогенных стадиях рассматривают комплекс связанных друг с другом физико-химических свойств, позволивших отобрать из хаотического многообразия органических соединений «первичного бульона» минимальное число протобиомономеров: 5 главных азотистых оснований, 20 протеиногенных аминокислот, несколько моносахаридов и жирных кислот [40, 41]. Ранее мною впервые было указано на температуру плавления протобиомономеров среди детерминирующих факторов их отбора при возникновении и поэтапной самоорганизации генетического кода [2]. Учитывая возможность вычисления ΔH_C^0 протеиногенных аминокислот и азотистых оснований по их элементному составу и структурной организации, представляется вполне оправданным предположение, что при эволюционном отборе протобиомономеров в протоклетках реализовалась и возможность биогенных элементов влиять на их структуру и физико-химические свойства.

Работа выполнена в рамках государственного задания, регистрационный номер НИОКТРАААА-А19-11911229009-1.

Список литературы

1. Нуклеиновые кислоты: от А до Я. Под ред. С. Мюллер. М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 413 с.
2. Саралов А.И. Факторы отбора протобиомономеров при возникновении генетического кода // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 10. Часть 2. С. 243–249. DOI: 10.17513/mjpf.12900.
3. La Rowe D.E., Regnier P. Thermodynamic potential for the abiotic synthesis of adenine, cytosine, guanine, thymine, uracil, ribose, and deoxyribose in hydrothermal systems. Orig. Life Evol. Biosph. 2008. Vol. 38. No. 5. P. 383–397. DOI: 10.1007/s11084-008-9137-2.
4. Kitadai N. Energetics of amino acid synthesis in alkaline hydrothermal environments. Orig. Life Evol. Biosph. 2015. Vol. 45. No. 4. P. 377–409. DOI: 10.1007/s11084-015-9428-3.
5. Materese C.K., Nuevo M., Bera P.P., Lee T.J., Sandford S.A. Thymine and other prebiotic molecules produced from the ultraviolet photo-irradiation of pyrimidine in simple astrophysical ice analogs. Astrobiology. 2013. Vol. 13. No. 10. P. 948–962. DOI: 10.1089/ast.2013.1044.
6. Bera P.P., Nuevo M., Materese C.K., Sandford S.A., Lee T.J. Mechanisms for the formation of thymine under astrophysical conditions and implications for the origin of life. J. Chem. Phys. 2016. Vol. 144. 144308. DOI: 10.1063/1.4945745.
7. Matherese C.K., Nuevo M., Sandford S.A. The formation of nucleobases from the ultraviolet photoirradiation of purine in simple astrophysical ice analogues // Astrobiology. 2017. Vol. 17. No. 8. P. 761–770. DOI: 10.1089/ast.2016.
8. Мейслер Д. Биохимия: Химические реакции в живой клетке. Том 1. М: Мир, 1980. 407 с.
9. Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б. Расчет стандартных энтальпий сгорания и образования кристаллических органических кислот и компонентов по энергетическим вкладам атомных групп // Журнал физической химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55–62.
10. Сагадеев Е.В., Гимадеев А.А., Барабанов В.П. Энтальпии сгорания L-α-аминокислот // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 12. С. 2227–2230.
11. Ovchinnikov V.V. Thermochemistry of heteroatomic compounds: analysis and calculation of thermodynamic functions of amino acids and some peptides of different space structure. Am. J. Phys. Chem. 2013. Vol. 1. No. 1. P. 8–15. DOI: 10.11648/j.ajpc.20130201.12.
12. National Center for Biotechnology information. PubChem compound database. 2019. [Electronic resource]. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound> (date of access: 10.12.2019).
13. Tsuzuki T., Harper D.O., Hunt H. Heats of combustion. VII. The heats of combustion of some amino acids. J. Phys. Chem. 1958. Vol. 62. No. 12. P. 1594–1595. DOI: 10.1021/j150570a032.
14. Ngauv S.N., Sabbah R., Laffitte M. Thermodynamique de composés azotés. III. Etude thermochimique de la glycine et de la L-α-alanine. Thermochim. Acta. 1977. Vol. 20. No. 3. P. 371–380. DOI: 10.1016/0040-6031(77)85091-0.
15. Huffman H.M., Fox S.W., Ellis E.L. Thermal data. VII. The heats of combustion of seven amino acids. J. Am. Chem. Soc. 1937. Vol. 59. No. 11. P. 2144–2150. DOI: 10.1021/ja01290a018.
16. Yang X.W., Liu J.R., Gao S.L., Hou Y.D., Shi Q.Z. Determination of combustion energies of thirteen amino acids. Thermochim. Acta. 1999. Vol. 329. No. 2. P. 109–115. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00002-7.
17. Cox J.P., Pilcher G. Thermochemistry of organic and organometallic compounds. London: Academic Press, 1970. P. 500–510.
18. Sakiyama M., Seki S. Enthalpies of combustion of organic compounds. II. L- and D-glutamic acid. Bull. Chem. Soc. Japan. 1975. Vol. 48. P. 2203–2204. DOI: 10.1246/bcsj.48.2203.
19. Sabbah R., Minadakis C. Thermodynamique de substances soufrées. II. Etude thermochimique de la L-cystéine et de la L-méthionine. Thermochim. Acta. 1981. Vol. 43. No. 3. P. 269–277. DOI: 10.1016/0040-6031(81)85184-2.

20. Skoulika S., Sabbah R. Thermodynamique de composés azotes. X. Etude thermochimique de quelques acides ω -amines. *Thermochim. Acta*. 1983. Vol. 61. No. 1–2. P. 203–214. DOI: 10.1016/0040-6031(83)80316-5.
21. Sabbah R., Laffitte M. The enthalpy of formation of L-serine in solid state. *Thermochim. Acta*. 1978. Vol. 23. No. 1. P. 192–195. DOI: 10.1016/0040-6031(78)85127-2.
22. Huffman H.M., Ellis E.L., Fox S.W. Thermal data. VI. The heats of combustion and free energies of seven organic compounds containing nitrogen. *J. Am. Chem. Soc.* 1936. Vol. 58. No. 9. P. 1728–1733. DOI: 10.1021/ja01300a066.
23. Tsuzuki T., Hunt H. Heats of combustion. VI. The heats of combustion of some amino acids. *J. Phys. Chem.* 1957. Vol. 61. No. 12. P. 1668. DOI: 10.1021/j150558a026.
24. Sabbah R., Laffitte M. Thermodynamique de composés azotes. Etude thermochimique de la sarcosine et de la L-proline. *Bull. Soc. Chim. France*. 1978. Part 1. No. 1–2. P. 50–52.
25. Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б. Стандартные энтальпии образования L-гистидина и L-пролина // *Журнал физической химии*. 1989. Т. 53. № 5. С. 134–1344.
26. Wilson S.R., Watson I.D., Malcolm G.N. Enthalpies of formation of solid cytosine, L-histidine, and uracil. *J. Chem. Thermodyn.* 1979. Vol. 11. No. 9. P. 911–912. DOI: 10.1016/0021-9614(79)90073-9.
27. Neacsu A., Gheorghe D., Contineanu I., Sofronia A.M., Teodorescu F., Perisanu S. Enthalpies of combustion and formation of histidine stereoisomers. *J. Chem.* 2018. Article ID 7801381. P. 1–6. DOI: 10.1155/2018/7801381.
28. Gupta M., Svendsen H.F. Understanding carbamate formation reaction thermochemistry of amino acids as solvents for postcombustion CO₂ capture. *J. Phys. Chem. B*. 2019. Vol. 123. No. 40. P. 8433–8447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06447.
29. Kirklin D.R., Domalski E.S. Enthalpy of combustion of purine. *J. Chem. Thermodyn.* 1984. Vol. 16. No. 7. P. 633–641. DOI: 10.1016/0021-9614(84)90043-0.
30. Kirklin D.R., Domalski E.S. Enthalpy of combustion of adenine. *J. Chem. Thermodyn.* 1983. Vol. 15. No. 10. P. 941–947. DOI: 10.1016/0021-9614(83)90127-1.
31. Stiehler R.D., Huffman H.M. Thermal Data. IV. The heats of combustion of adenine, hypoxanthine, guanine, xanthine, uric acid, allantoin and alloxan. *J. Am. Chem. Soc.* 1935. Vol. 57. No. 9. P. 173–1740. DOI: 10.1021/ja01312a071.
32. Emel'yanenko V.N., Zaitsau D.H., Shoifet E., Meurer F., Verevkin S.P., Schick C., Held C. Benchmark thermochemistry for biologically relevant adenine and cytosine. A combined experimental and theoretical study. *J. Phys. Chem. A*. 2015. Vol. 119. No. 37. P. 9680–9691. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b04753.
33. Emel'yanenko V.N., Verevkin S.P., Notario R. Thermochemistry of uracil and thymine revisited. *J. Chem. Thermodyn.* 2015. Vol. 87. P. 129–135. DOI: 10.1016/j.jct.2015.03.015.
34. Sabbah R. Thermodynamique de composés azotes. V. Etude thermochimique de la cytosine. *Thermochim. Acta*. 1980. Vol. 35. No. 1. P. 73–77. DOI: 10.1016/0040-6031(80)85023-4.
35. Ganyecz A., Kallay M., Csontos J. Thermochemistry of uracil, thymine, cytosine, and adenine. *J. Phys. Chem. A*. 2019. Vol. 123. No. 18. P. 4057–4067. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b02061.
36. Achraimer F., Emel'yanenko V.N., Tantawy W., Verevkin S.P., Zipse H. Transfer hydrogenation as a redox process in nucleotides. *J. Phys. Chem. B*. 2014. Vol. 118. No. 35. P. 10426–10429. DOI: 10.1021/jp507855k.
37. da Silva M.A.R., Amaral L.M., Szterner P. Thermochemical study of 5-methyluracil, 6-methyluracil, and 5-nitrouracil. *J. Chem. Thermodyn.* 2011. Vol. 43. No. 12. P. 1924–1927. DOI: 10.1016/j.jct.2011.06.023.
38. Hohn M.J., Paloura S., Su D., Yuan J., Söll D., Genetic analysis of selenocysteine biosynthesis in the archaeon *Methanococcus maripalidus*. *Molecular Microbiol.* 2011. Vol. 81. No. 1. P. 249–258. DOI: 10.1111/j.1365-2958.2011.07690.x.
39. Gaston M.A., Zhang L., Green-Church K.B., Krzycki J.A. The complete biosynthesis of the genetically encoded amino acid pyrrolysine from lysine. *Nature*. 2011. Vol. 471. No. 7340. P. 647–650. DOI: 10.1038/nature09918.
40. Koonin E.V., Novozhilov A.S. Origin and evolution of the universal genetic code. *Annu. Rev. Genet.* 2017. Vol. 51. No. 1. P. 45–62. DOI: 10.1146/annurev-genet-120116-024713.
41. Kun A., Radványi A. The evolution of the genetic code: impasses and challenges. *Biosystems*. 2018. Vol. 164. P. 217–225. DOI: 10.1016/j.biosystems.2017.10.006.