**Изучение термодинамики сублимации валина методом высокотемпературной масс-спектрометрии**

***Коробов М.А., Каплин А.С., Моталов В.Б., Дунаев А.М.***

*Студент, 2 курс магистратуры*

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*E-mail: misha.korobov02@mail.ru*

В работе представлены результаты термодинамического исследования L-, D- и DL-валина методом высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС). Эксперименты выполнены на магнитном масс-спектрометре МИ1201, модифицированном для проведения термодинамических исследований с использованием ячейки Кнудсена.

Получены и интерпретированы масс-спектры различных форм валина; на рисунке 1А показан масс-спектр для L-формы. Для основных ионов в масс-спектре измерены температурные зависимости ионных токов (рисунок 1В) и кривые эффективности ионизации. Эффузионным методом Кнудсена определены давления насыщенного пара, которые в сочетании с данными масс-спектрометрического эксперимента позволили рекомендовать следующие уравнения температурной зависимости давления:

ln(*p*/Pa) = –(17313 ± 96)/*Т* + (41.691 ± 0.255), L-валин, 360-398 K;

ln(*p*/Pa) = –(16981 ± 134)/*Т* + (40.788 ± 0.356), D-валин, 360-398 K;

ln(*p*/Pa) = –(16694 ± 118)/*Т* + (40.627 ± 0.307), DL-валин, 365-405 K.

Рис. 1. **A** Масс-спектр L-валина при Т = 390 К и энергии ионизации 40 эВ;   
**B** Температурная зависимость ионных токов

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Для изученного диапазона температур давления насыщенного пара L- и D-валина оказались практически одинаковыми, что находится в соответствии с теоретическими ожиданиями. В то же время, давление DL-валина примерно в 1,7 раза выше, что заметно превышает погрешность измерения этой величины. Данный факт указывает на некоторое ослабление межмолекулярных связей в рацемате по сравнению с хиральными формами.

По методикам 2-го и 3-го закона термодинамики определена энтальпия сублимации (таблица 1). Термодинамические функции кристаллических веществ взяты из литературы, а для газа получены в приближении ЖРГО по молекулярным постоянным, рассчитанным методами квантовой химии. Значения энтальпии сублимации для независимых подходов и для разных форм валина оказались близки в пределах погрешностей.

Таблица 1. Энтальпии сублимации

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **substance** | **Δ*T*** | ***T*ср** | **Δsub*H*°(*T*ср)** | **Δsub*H*°(298.15** **K)** | |
| **2-й закон** | | **3-й закон** |
| **L−Valine** | 350−410 | 377.5 | 143.9 ± 2.6 | 145.3 ± 2.8 | 139.2 ± 7.3 |
| **D−Valine** | 348−408 | 377.7 | 141.2 ± 2.5 | 142.5 ± 2.7 | 139.2 ± 7.3 |
| **DL−Valine** | 355−420 | 386.5 | 138.8 ± 1.7 | 140.3 ± 2.1 | 141.1 ± 7.5 |

*Выполнено при поддержке Российского научного фонда; проект №25-23-00080*