

**СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПАРАОКСИФЕНИЛГЛИЦИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ****А.И. Лыткин, В.В. Черников, О.Н. Крутова, С.А. Бычкова, П.Д. Крутов**

Александр Иванович Лыткин, Виктор Васильевич Черников, Ольга Николаевна Крутова, Светлана Александровна Бычкова\*, Павел Дмитриевич Крутов

Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 10, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: ail@isuct.ru, chernikov56@mail.ru, kvkdkonkpd@yandex.ru, bychkova\_sv@mail.ru\*

*В зависимости от химической природы боковых радикалов аминокислоты можно разделить на ароматические и алифатические, а также аминокислоты, имеющие неполярные или полярные функциональные группы в боковых радикалах. Поскольку особенности отдельных аминокислот в белке определяются природой (физико-химическими свойствами) их боковых радикалов, находящихся в гидратном состоянии, представляется чрезвычайно важным изучить термодинамические характеристики гидратации боковых радикалов аминокислот различной химической природы. Для получения эмпирических корреляций, которые устанавливали бы связь между термодинамическими параметрами взаимодействия растворенного соединения с растворителем и размером растворяемых молекул (имеющих разную физико-химическую природу), необходимо накапливать достаточное количество экспериментальных данных по теплотам растворения аминокислот в жидких средах. Это позволило бы рассчитать вклады межмолекулярных взаимодействий для различных групп молекул. Потенциометрическим методом исследованы протолитические равновесия в водных растворах параоксифенилглицина. Измерения проводили при температуре 298,15 К и значениях ионной силы 0,25 (на фоне нитрата калия). Калориметрические измерения проводились на ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры КМТ-14 и автоматической записью кривой температура- время. Работа установки была проверена по интегральной энтальпии растворения в воде кристаллического хлористого калия. Согласование между экспериментальными энтальпиями растворения KCl (кр) и наиболее достоверными литературными данными свидетельствует об отсутствии систематических ошибок в работе калориметрической установки. Образцы параоксифенилглицина взвешивали на весах марки ВЛП-200 с точностью  $2 \cdot 10^{-4}$  г. Доверительный интервал среднего значения  $\Delta H$  вычисляли с вероятностью 0,95. В работе использовали препарат параоксифенилглицина «Реахим» марки «х.ч.». Реактив применяли без дополнительной очистки. Для определения равновесного состава растворов использовали программу RRSU. Рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и образования кристаллического параоксифенилглицина. Определены тепловые эффекты растворения кристаллического параоксифенилглицина в воде и в растворах гидроксида калия при 298,15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования аминокислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе.*

**Ключевые слова:** церий, аминокислоты, калориметрия, потенциометрия, энтальпия, константы диссоциации

**STANDARD ENTHALPY OF FORMATION OF PARAOXYPHENYLGLYCINE AND PRODUCTS OF ITS DISSOCIATION IN AQUEOUS SOLUTION****A.I. Lytkin, V.V. Chernikov, O.N. Krutova, S.A. Bychkova, P.D. Krutov**

Aleksandr I. Lytkin, Viktor V. Chernikov, Olga N. Krutova, Svetlana A. Bychkova\*, Pavel D. Krutov

Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: ail@isuct.ru, chernikov56@mail.ru, kvkdkonkpd@yandex.ru, bychkova\_sv@mail.ru\*

*Depending on the chemical nature of the side radicals, amino acids can be divided into aromatic and aliphatic, as well as amino acids, the presence of non-polar or polar functional groups in the side radicals. Since the characteristics of individual amino acids in the protein are determined by the nature (physico-chemical properties) of their side radicals, which are in a hydrated state. It is also extremely important to study the thermodynamic characteristics of the hydration of the side radicals of amino acids of different chemical nature. To obtain empirical correlations that would establish a connection between the thermodynamic parameters of the interaction of dissolved compounds with the solvent and the size of the molecules to be dissolved (having different physico-chemical nature), it is necessary to accumulate a sufficient amount of experimental data on the heats of dissolution of amino acids. This will allow you to calculate the contribution of intermolecular interactions for different groups of molecules. By potentiometric method the protolytic equilibria in aqueous solutions of paraoxyphenylglycine were investigated. The measurements were carried out at a temperature of 298.15 K and an ionic strength of 0.25 (against the background of potassium nitrate). Calorimetric measurements were carried out on an ampoule calorimeter, with an isothermal shell, a thermistor temperature sensor KMT-14, and an automatic record of the temperature-time curve. The operation of the unit was verified by the integral enthalpy of dissolution in water of crystalline potassium chloride. The agreement between the experimental enthalpies of dissolution of KCl (cr) with the most reliable literature data indicates that there are no systematic errors in the calorimetric system. Samples of para-oxyphenylglycine were weighed on a VLP-200 scale with an accuracy of  $2 \cdot 10^{-4}$  g. The confidence interval of the mean value of  $\Delta H$  was calculated with a probability of 0.95. A paraxyphenylglycine preparation, «Reachim», was used in the work. The reagent was used without further purification. The RRSU program was used to determine the equilibrium composition of the solutions. Standard enthalpies of combustion and formation of crystalline paraxyphenylglycine were calculated. Thermal effects of dissolution of crystalline paraxyphenylglycine in water and in solutions of potassium hydroxide at 298.15 K were determined with the direct calorimetric method. Standard enthalpies of formation of amino acids and products of their dissociation in aqueous solution were calculated.*

**Key words:** amino acids, calorimetry, potentiometry, enthalpy, dissociation constants

**Для цитирования:**

Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Бычкова С.А., Крутов П.Д. Стандартная энтальпия образования параоксифенилглицина и продуктов его диссоциации в водном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 8. С. 81–86

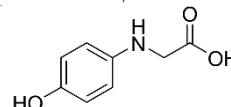
**For citation:**

Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Bychkova S.A., Krutov P.D. Standard enthalpy of formation of paraoxyphenylglycine and products of its dissociation in aqueous solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 8. P. 81–86

Физико-химическое изучение растворов низкомолекулярных пептидов и аминокислот интересно тем, что они, являясь структурными единицами белков, могут рассматриваться как модельные аналоги более сложных биосистем [1-10]. Важность исследования аминокислот и пептидов определяется тем, что они представляют собой обширный класс как природных, так и синтетических органических соединений, многие из которых обладают высокой и разносторонней физиологической активностью. Среди них встречаются гормоны, токсины и антитоксины, антибиотики, рилизинг-факторы и т.д. Аминокислоты и пептиды находят применение в косметике, фотографии, фармакологии, пищевой промышленности, агротехнологии [11-14]. До сих пор не решена полностью проблема

зависимости кислотно-основных и термодинамических свойств растворов аминокислот различной природы от кислотности среды, ионной силы раствора и структуры бокового радикала молекул аминокислот, что актуально как с теоретической, так и с прикладной точек зрения.

Ароматические аминокислоты представляют собой органические лиганды, в состав которых входят бензольное кольцо или другие функциональные группы на его основе. Структурная формула параоксифенилглицина имеет вид:



Целью настоящей работы является определение концентрационных констант диссоциации

параоксифенилглицина, стандартных энтальпий образования параоксифенилглицина и продуктов его диссоциации в водном растворе на основе измерения тепловых эффектов его растворения в воде и в водных растворах КОН при 298,15 К.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали препарат параоксифенилглицина фирмы "Реахим" марки "х.ч.". Измерения теплот растворения кристаллической аминокислоты проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [15]. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятым калориметрическим стандартам – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде и теплоте нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Согласование экспериментально полученных теплот растворения  $KCl_{(к)}$  в воде и теплот нейтрализации сильной кислоты сильным основанием с наиболее надежными литературными данными [16] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки.

Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 43,12 мл. Навески аминокислоты взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью  $2 \cdot 10^{-4}$  г. Бескарбонатный раствор КОН приготавливали из реактива марки "х.ч." по обычной методике [17]. Доверительный интервал среднего значения  $\Delta H$  вычисляли с вероятностью 0,95. Величина относительной погрешности измерения энтальпии растворения не превышала 0,5%.

Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU [18].

Потенциометрическое титрование проводило по стандартной методике. Измерения ЭДС цепи:  $Ag, AgCl, KCl_{над} | H_2L, KNO_3, Ni(NO_3)_2 |$  стеклян. эл-д проводили с помощью прибора «Мульти-тест» ИПЛ-311 (Россия). Абсолютная погрешность измерения потенциала составляла не более 0,5 мВ. Равновесие считалось установившимся, если измеряемое значение ЭДС не изменялось в пределах 0,1 мВ в течение 5 мин. Температуру 298,15 К потенциометрической ячейки, титранта и электрода поддерживали с точностью  $\pm 0,1$  °С с помощью воздушного и водяного термостатов. Градуировку стеклянного электрода проводили по стандартным растворам соляной кислоты при  $I = 0,25$  ( $KNO_3$ ). Полученная при обработке этих данных по методу наименьших квадратов величина  $\text{tg} \alpha$  составляла 0,05833 В/ед рН. Проводили по три-четыре параллельных опыта.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет констант диссоциации параоксифенилглицина в водном растворе выполнен по программе РНМЕТР [19], в основу работы которой положен принцип поиска минимума критериальной функции  $F$  путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений рК с использованием модифицированного алгоритма Хука-Дживса. Критериальная функция имеет вид:

$$F = \sum (\lg[H^+]_{j, \text{эксп}} - \lg[H^+]_{j, \text{рассч}})^2 \rightarrow \min, \quad (1)$$

где  $\lg[H^+]_{j, \text{эксп}}$ ,  $\lg[H^+]_{j, \text{рассч}}$  – логарифмы равновесных концентраций  $H^+$ , измеренных экспериментально и рассчитанных при текущих значениях рК. Расчет равновесных концентраций осуществлялся по методу Бринкли. Значения констант диссоциации пересчитывали на нулевую ионную силу по уравнению Девис (для  $I < 0,5$ ):

$$pK^o = pK^c + A \cdot \Delta Z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right), \quad (2)$$

где  $pK^c$  и  $pK^o$  – отрицательные логарифмы концентрационной и термодинамической констант диссоциации;  $\Delta Z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ;  $A$  – постоянная предельного закона Дебая, равная 0,5107 при 25 °С;  $\delta$  – эмпирический коэффициент;  $I$  – ионная сила раствора.

Для интерпретации результатов калориметрических измерений были использованы значения концентрационных констант диссоциации аминокислоты, пересчитанные на фиксированные значения ионной силы. Термодинамические константы ступенчатой диссоциации аминокислоты определяли также графическим методом по уравнению [20]:

$$pK^c = pK^o - \Delta Z^2 A \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,6\sqrt{I}} + \delta \cdot I. \quad (3)$$

Рассчитанные таким образом величины составили:  $pK_1^o = 5,46 \pm 0,05$  и  $pK_2^o = 7,60 \pm 0,05$ .

Значения стандартных энтальпий сгорания и образования параоксифенилглицина рассчитаны по методу групповой аддитивности, основанному на групповой систематике с классификацией фрагментов типа классификации Бенсона, которая учитывает влияние первичного окружения для атомов. Расчет энтальпии сгорания и образования исследуемого соединения проводили по формуле:

$$\Delta_{c(f)} H^0_{(me)} = \sum_i^n A_i \Delta_{c(f)} H^0_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n, \quad (4)$$

где  $\Delta_{c(f)} H^0_{(ТВ.)}$  – энергетический вклад в энтальпию сгорания (образования) определенной атомной группы,  $A_i$  – число таких атомных групп в молекуле,  $n$  – число типов атомных групп в молекуле. Исходные данные для расчета  $\Delta_f H^0 = -678,8 \pm 1,9$  кДж/моль исследуемого соединения приведены в табл. 1.

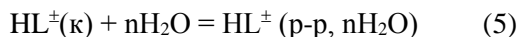
**Таблица 1**

**Численные значения энергетических вкладов в величину энтальпий образования по классификации Бенсона**

**Table 1. Numerical values of energy contributions to the enthalpy of formation values according to the classification of Benson**

Группа	Количество групп	$-\Delta_f H^0_{(тв.)i}$ кДж/моль
(C)-COOH	1	435,30
(C)-NH <sub>2</sub>	1	50,8
(N)(C) -CH <sub>2</sub>	1	42,6
(C)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OH	1	150,1

Экспериментальные значения теплот растворения кристаллической аминокислоты в водных растворах представлены в табл. 2 и 3. Процесс растворения параоксифенилглицина в воде можно представить схемой:



Стандартные энтальпии образования раствора параоксифенилглицина при различных разведениях рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_f H^0(HL^{\pm}, p-p, nH_2O, 298,15 K) = \Delta_f H^0(HL^{\pm}, к, 298,15 K) + \Delta_{sol}H(HL^{\pm}, к, 298,15 K), \quad (6)$$

где  $\Delta_f H^0(HL^{\pm}, к, 298,15 K)$  – стандартная энтальпия образования кристаллического параоксифенилглицина;  $\Delta_{sol}H(HL^{\pm}, 298,15 K)$  – теплота растворения аминокислоты в воде (табл. 2).

**Таблица 2**

**Тепловые эффекты растворения параоксифенилглицина в воде при 298,15 К (кДж/моль)**

**Table 2. Thermal effects of dissolution of N-(4-hydroxyphenyl)glycine in water at 298.15 K (kJ/mol)**

Навеска, г	$m \cdot 10^3$ , моль $HL^{\pm}$ / 1000 кг $H_2O$	Разведен. моль $H_2O$ /моль $HL^{\pm}$	$-\Delta_{sol}H$
0,0041	0,821	95346	12,76
0,0062	0,880	63051	12,83
0,0093	1,320	42034	12,99
0,0105	1,490	37230	13,02
0,0109	1,547	35864	13,11
0,0115	1,632	33993	13,12
0,0117	1,661	33412	13,09
0,0122	1,732	32042	13,15
0,0134	1,902	29173	13,21
0,0145	2,058	26960	13,29
0,0207	2,939	18885	13,49
0,0209	2,967	18704	13,53
0,0312	4,430	12529	13,63
0,0315	4,472	12410	13,69
0,0319	4,529	12254	13,75

Теплота образования параоксифенилглицина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависит от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений.

Стандартную энтальпию образования цвиттер-иона параоксифенилглицина в состоянии гипотетическом недиссоциированном при конечном разведении в водном растворе находили по уравнению:

$$\Delta_f H^0(HL^{\pm}, p-p, nH_2O, \text{гип.}, \text{недисс.}, 298,15 K) = \Delta_f H^0(HL^{\pm}, p-p, nH_2O, 298,15 K) + \alpha(H_2L^+) \cdot \Delta_{dis}H^0(H_2L^+) - \alpha(L^-) \cdot \Delta_{dis}H^0(HL^{\pm}) \quad (7),$$

где  $\alpha(H_2L^+)$ ,  $\alpha(L^-)$  – доли частиц  $H_2L^+$ ,  $L^-$  соответственно;  $\Delta_{dis}H(H_2L^+)$ ,  $\Delta_{dis}H(HL^{\pm})$  – тепловые эффекты ступенчатой диссоциации частицы  $H_2L^+$ . Значения тепловых эффектов ступенчатой диссоциации составили  $\Delta_{dis}H^0(H_2L^+) = 9,3 \pm 0,25$  кДж/моль и  $\Delta_{dis}H^0(HL^{\pm}) = 22,1 \pm 0,35$  кДж/моль. Суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (7) не превышал 0,25 кДж/моль и практически не изменялся в исследуемой области концентраций.

Стандартную энтальпию образования параоксифенилглицина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (7), на нулевое значение моляльности раствора  $m$ . Точки в координатах ( $-\Delta_f H^0(HL^{\pm}, p-p, H_2O, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298,15 K)$ ;  $m$ ) удовлетворительно укладывались на прямую, зависимость оказалась линейной.

В результате по МНК найдена величина:

$$\Delta_f H^0(HL^{\pm}, p-p, H_2O, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298,15 K) = -691,8 \pm 1,9 \text{ кДж/моль.}$$

Стандартную энтальпию образования частицы  $HL^{\pm}$  в стандартном гипотетическом недиссоциированном состоянии рассчитывали также по уравнению:

$$\Delta_f H^0(HL^{\pm}, p-p, H_2O, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298,15 K) = \Delta_f H^0(L^-, p-p, H_2O, \text{станд. с.}, 298,15 K) - \Delta_{dis}H^0(HL^{\pm}, 298,15 K) = -642,5 - 49,2 = -691,7 \pm 1,9 \text{ кДж/моль.} \quad (8)$$

Значение стандартной энтальпии образования цвиттер-иона параоксифенилглицина удовлетворительно согласуется с полученной выше величиной. В качестве наиболее вероятной принята среднеарифметическая величина по результатам двух независимых определений  $\Delta_f H^0(HL^{\pm}, p-p, H_2O, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298,15 K) = -691,75 \pm 1,9$  кДж/моль.

Стандартную энтальпию образования частицы  $L^-$  в водном растворе определяли, используя данные по теплоте растворения параоксифенилглицина в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не менее 1:2 (табл. 3). Процесс растворения параоксифенилглицина в водном растворе КОН можно представить схемой:

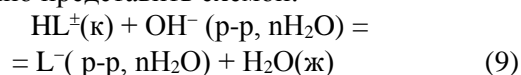


Таблица 3

Тепловые эффекты растворения параоксифенил-глицина в водном растворе КОН при 298,15 К (кДж/моль)

Table 3. Thermal effects of dissolution of N-(4-hydroxyphenyl)glycine in KOH solution at 298.15 K (kJ/mol)

Масса навески, г	$C^0_{\text{кон}}$ , моль/л	$-\Delta H_{\text{sol}}$ , кДж/моль	$\alpha^*$
0,0065	0,001834	19,73±0,22	0,9950
0,0065		19,65±0,20	0,9954
0,0066		19,82±0,23	0,9952
0,0146	0,004051	20,07±0,25	0,9983
0,0148		19,99±0,25	0,9983
0,0146		20,12±0,21	0,9982
0,0707	0,01962	22,19±0,26	0,9987
0,0706		22,11±0,25	0,9987
0,0707		22,07±0,23	0,9987

\*  $\alpha$  - полнота протекания реакции

\*  $\alpha$  - completeness of the reaction

Расчет показал, что полнота протекания реакции (9) составляла не менее 99,9%. Поскольку в реакции (5) разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов  $\Delta Z^2 = 0$ , тепловые эффекты растворения аминокислоты при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_r H_{(9)} = \Delta_r H^0_{(9)} + iI \quad (10)$$

где  $\Delta_r H_{(9)}$  и  $\Delta_r H^0_{(9)}$  – тепловые эффекты процесса (9) при конечном и нулевом значениях ионной силы;  $i$  – эмпирический коэффициент;  $I$  – ионная сила раствора.

Используя полученные величины  $\Delta_r H^0_{(9)}$  и значения  $\Delta_r H^0(\text{ОН}^-, \text{p-p H}_2\text{O, станд. с., 298,15 K})$ ,  $\Delta_r H^0(\text{H}_2\text{O, ж., 298,15 K})$ , рассчитали стандартную энтальпию образования аниона:

$$\Delta_r H^0(\text{L}^-, \text{p-p, H}_2\text{O, станд. с., 298,15 K}) = \Delta_r H^0(\text{HL}^\pm, \text{к, 298,15 K}) + \Delta_r H^0(\text{ОН}^-, \text{p-p H}_2\text{O, станд. с., 298,15 K}) + \Delta_r H^0_{(9)} - \Delta_r H^0(\text{H}_2\text{O, ж., 298,15 K}) = -678,8 - 230,04 - 19,49 + 285,83 = -642,5 \pm 1,9 \text{ кДж/моль.} \quad (11)$$

Стандартную энтальпию образования частицы  $\text{H}_2\text{L}^+$  рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0(\text{H}_2\text{L}^+, \text{p-p, H}_2\text{O, станд. с., гип. недисс., 298,15 K}) &= \\ = \Delta_r H^0(\text{HL}^\pm, \text{p-p, H}_2\text{O, станд. с., гип. недисс., 298,15 K}) &- \\ - \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{H}_2\text{L}^+, 298,15 K) &= -691,7 - 10,3 = \\ = -702,0 \pm 1,9 \text{ кДж/моль} & \quad (12) \end{aligned}$$

Таким образом, впервые получены значения стандартных энтальпий образования параоксифенилглицина и продуктов его диссоциации в водном растворе, которые суммированы в табл. 4.

Таблица 4

Стандартные энтальпии образования параоксифенилглицина и продуктов его диссоциации в водном растворе

Table 4. Standard enthalpies of formation of the N-(4-hydroxyphenyl)glycine and the products of its dissociation in aqueous solution

Частица	Состояние	$\Delta_r H^0(298,15\text{K})$ , кДж/моль
$\text{HL}^\pm$	Крист.	678,8±1,9
	p-p, H <sub>2</sub> O, станд. с., гип. недисс.	691,7±1,9
$\text{H}_2\text{L}^+$	p-p, H <sub>2</sub> O, станд. с., гип. недисс.	702,0±1,9
	p-p, H <sub>2</sub> O, станд. с.	642,5±1,9

## ВЫВОДЫ

Значения стандартных энтальпий образования параоксифенилглицина и продуктов его диссоциации в водном растворе являются ключевыми, фундаментальными величинами в термодинамике аминокислот и их производных, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах, содержащих эти соединения.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания (базовая часть), проект № 4.7104.2017/89 с использованием оборудования Центра коллективного пользования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кочергина Л.А., Крутова О.Н. Термохимическое исследование реакций кислотно-основного взаимодействия в водном растворе D,L- $\alpha$ -аланил-глицина. *Изв. вузов. химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 32-36.
2. Баделин В.Г., Баранников В.П., Тарасова Г.Н., Чернявская Н.В., Катровцева А.В., Фам Тхи Лан. Термодинамические характеристики кислотно-основных равновесий в водных растворах глицил-глицил-глицина при 298 К. *Журн. физ. химии*. 2012. Т. 86. № 1. 46 с.
3. Баделин В.Г., Смирнов В.И., Межевой И.Н. Зависимость энтальпий гидратации аминокислот и олигопептидов от их молекулярной структуры. *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76. № 7. С. 1299.

## REFERENCES

1. Kochergina L.A., Krutova O.N. Thermochemical study of acid-base interaction reactions in aqueous solution of D,L- $\alpha$ -alanyl-glycine. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 12. P. 32-36 (in Russian).
2. Badelin V.G., Barannikov V.P., Tarasova G.N., Chernyavskaya N.V., Katrovitseva A.V., Pham Thi Lan. Thermodynamical characteristics of acid-base equilibria in glycyl-glycyl-glycine aqueous at 298 K. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2012. V. 86. N 1. 46 p. (in Russian).
3. Badelin V.G., Smirnov V.I., Mezhevoi I.N. Effect of the molecular structure on the enthalpies of hydration of amino acid and oligopeptides. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2002. V. 76. N 7. P. 1299 (in Russian).
4. Biologically active substances in solutions. Structure, thermodynamics reactivity. Ed. by A.M. Kutepov. M.: Nauka. 2001. 184 p. (in Russian).

4. Биологически активные вещества в растворах. Структура термодинамика реакционная способность. Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука. 2001. 184 с.
5. **Solov'ev V.P., Tsivadze A.Yu., Varnekb A.A.** New approach for accurate QSPR modeling of metal complexation: application to stability constants of complexes of lanthanide ions  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  with organic ligands in water. *Macroheterocycles*. 2012. N 5. P. 404-410. DOI: 10.6060/mhc2012.121104s.
6. **Smirnov V.I., Badelin V.G.** Thermochemical characteristics of 4-OH-L-proline and L-proline dissolution in ( $\text{H}_2\text{O} + \text{alcohol}$ ) mixtures at  $T=298.15$  K. *J. Mol. Liquids*. 2017. V. 229. P. 198–202. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.12.025.
7. **Smirnov V.I., Badelin V.G.** Thermodynamic characteristics of trans-4-hydroxy-L-proline dissolution in some (water + amide) mixtures at  $T=298.15$  K. *Thermochim. Acta*. 2017. V. 653. P. 27-31. DOI: 10.1016/j.tca.2017.03.022.
8. **Кривоногих Т.С., Пырзу Д.Ф., Козловский Е.В., Титова Е.С.** Термодинамика смешанолигандного комплексообразования этилендиамин тетраацетатов лантаноидов группы иттрия. *Журн. неорган. химии*. 2012. Т. 57. № 4. С. 699-702.
9. **Баделин В.Г., Смирнов В.И.** Энтальпийные характеристики растворения L-пролина в некоторых водно-органических смесях при 298,15 К. *Журн. физич. химии*. 2017. Т. 91. № 1. С. 83-87. DOI: 10.7868/S0044453716120037.
10. **Кустов А.В., Батов Д.В., Усачева Т.Р.** Калориметрия растворов неэлектролитов. М.: Краснодар. 2016. 288 с.
11. **Горболетова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А.** Термодинамические характеристики реакций образования комплексов триглицина с ионами  $\text{Ni}^{2+}$  в водном растворе. *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92. № 5. С. 684-689.
12. **Kustov A.V., Antonova O.A., Smirnova N.L.** Thermodynamics of solution of L-tryptophan in water. *J. Therm. Anal. Cal.* 2017. V. 129. N 1. P. 461. DOI: 10.1007/s10973-017-6172-0.
13. **Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Бычкова С.А., Волков А.В., Скворцов И.В.** Энтальпии растворения кристаллического напроксена натрия в воде при 298,15 К. *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92. № 3. С. 366-369. DOI: 10.7868/S0044453718030160.
14. **Kustov A.V., Smirnova N.L., Neueder R., Kunz W.** Amino Acid Solvation in Aqueous Kosmotrope Solutions: Temperature Dependence of the L-Histidine-Glycerol Interaction. *J. Phys. Chem. B: Biophys. Chem., Biomater., Liq., Soft Matter*. 2012. V. 116. N 7. P. 2325-2329. DOI: 10.1021/jp2121559.
15. **Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутова О.Н.** Термохимическое исследование реакций кислотно-основного взаимодействия в водном растворе б-аланил-б-аланина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2003. Т.46. Вып. 6. С. 69.
16. **Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A.** Standard enthalpies of formation L-lysine and the products of its dissociation in aqueous solutions. *J. Therm. Anal. Cal.* 2017. V. 130. N 1. P. 457-460. DOI: 10.1007/s10973-017-6134.
17. **Золотов Ю.А.** Основы аналитической химии. Методы химического анализа. М.: Высш. шк. 2004. 503 с.
18. **Горболетова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А.** Термодинамика реакции образования депротонированных монолигандных комплексов меди (II) с триглицином в водном растворе. *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. № 12. С. 2077-2083. DOI: 10.7868/S0044453717120093.
19. **Горболетова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А.** Термодинамика процессов комплексообразования никеля (II) с триглицином и L-гистидином в водном растворе. *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92. № 9. С. 1426-1430. DOI: 10.1134/S004445371809008X.
20. **Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Литвиненко В.Э., Волков А.В., Бычкова С.А., Скворцов И.А.** Термодинамика растворения кристаллических виноградной и глутаровой кислот и изитина в водных растворах КОН при 298,15 К. *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92. № 1. С. 81–84. DOI: 10.7868/S0044453718010156.
5. **Solov'ev V.P., Tsivadze A.Yu., Varnekb A.A.** New approach for accurate QSPR modeling of metal complexation: application to stability constants of complexes of lanthanide ions  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  with organic ligands in water. *Macroheterocycles*. 2012. N 5. P. 404-410. DOI: 10.6060/mhc2012.121104s.
6. **Smirnov V.I., Badelin V.G.** Thermochemical characteristics of 4-OH-L-proline and L-proline dissolution in ( $\text{H}_2\text{O} + \text{alcohol}$ ) mixtures at  $T=298.15$  K. *J. Mol. Liquids*. 2017. V. 229. P. 198–202. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.12.025.
7. **Smirnov V.I., Badelin V.G.** Thermodynamic characteristics of trans-4-hydroxy-L-proline dissolution in some (water + amide) mixtures at  $T=298.15$  K. *Thermochim. Acta*. 2017. V. 653. P. 27-31. DOI: 10.1016/j.tca.2017.03.022.
8. **Krivanogikh T.S., Pyreu D.F., Kozlovskii E.V., Titova E.S.** Thermodynamics of mixed-ligand complexation of yttrium group lanthanide ethylenediaminetetraacetates. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57. N 4. P. 634-637.
9. **Badelin V.G., Smirnov V.I.** Enthalpy Characteristics of L-Proline Dissolution in Certain Water–Organic Mixtures at 298.15 K. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 91. N 1. P. 84-88. DOI: 10.1134/S0036024416120037.
10. **Kustov A.V., Batov D.V., Usacheva T.R.** Calorimetry of solutions of nonelectrolytes. М.: Krasnodar. 2016. 288 p. (in Russian).
11. **Gorboletova G.G., Metlin A.A., Bychkova S.A.** Thermodynamic characteristics of reactions of formation of complexes of triglycine with ions  $\text{Ni}^{2+}$  in aqueous solution. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2018. V. 92. N 5. P. 684-689 (in Russian).
12. **Kustov A.V., Antonova O.A., Smirnova N.L.** Thermodynamics of solution of L-tryptophan in water. *J. Therm. Anal. Cal.* 2017. V. 129. N 1. P. 461. DOI: 10.1007/s10973-017-6172-0.
13. **Lytkin I.V., Chernikov V.V., Krutova O.N. Bychkova S.A., Volkov A.V., Skvortsov I.V.** Enthalpy of dissolution of crystalline sodium naproxen in water at 298,15 K. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2018. V. 92. N 3. P. 366-369 (in Russian). DOI: 10.7868/S0044453718030160.
14. **Kustov A.V., Smirnova N.L., Neueder R., Kunz W.** Amino Acid Solvation in Aqueous Kosmotrope Solutions: Temperature Dependence of the L-Histidine-Glycerol Interaction. *J. Phys. Chem. B: Biophys. Chem., Biomater., Liq., Soft Matter*. 2012. V. 116. N 7. P. 2325-2329. DOI: 10.1021/jp2121559.
15. **Vasil'ev V.P., Kochergina, L.A., Krutova O.N.** Термохимическое исследование реакций кислотно-основного взаимодействия в водном растворе б-аланил-б-аланина. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2003. V. 46. N 6. P. 69 (in Russian).
16. **Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A.** Standard enthalpies of formation L-lysine and the products of its dissociation in aqueous solutions. *J. Therm. Anal. Cal.* 2017. V. 130. N 1. P. 457-460. DOI: 10.1007/s10973-017-6134.
17. **Zolotov Yu.A.** Fundamentals of analytical chemistry. Methods of chemical analysis. М.: Vyssh. shk. 2004. 503 p. (in Russian).
18. **Gorboletova G.G., Metlin A.A., Bychkova S.A.** Thermodynamics of the reaction of the formation of deprotonated copper (II) monoligand complexes with glycine in aqueous solution. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2017. V. 91. N 12. P. 2077-2083 (in Russian). DOI: 10.7868/S0044453717120093.
19. **Gorboletova G.G., Metlin A.A., Bychkova S.A.** Thermodynamics of Nickel (II) complexation with glycine and L-histidine in aqueous solution. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2018. V. 92. N 9. P. 1426-1430 (in Russian). DOI: 10.1134/S004445371809008X.
20. **Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Litvinenko V.E., Volkov A.V., Bychkova S.A., Skvortsov I.A.** Thermodynamics of Dissolution for Crystalline Grape and Glutaric Acids and Isatin in KOH Aqueous Solutions at 298.15 K. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2018. V. 92. N 1. P. 81-84 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036024418010144.

Поступила в редакцию (Received) 08.10.2018  
 Принята к опубликованию (Accepted) 17.06.2019