

ТЕПЛОЕМКОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ L-ГИСТИДИНА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Е.Ю. Тюнина, А.А. Курицына

Елена Юрьевна Тюнина *

Лаборатория 1-1, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: tey@isc-ras.ru *

Анна Андреевна Курицына

Факультет фундаментальной и прикладной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 10, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: kaa_isc@mail.ru

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры и концентрации L-гистидина на теплоемкостные свойства его водных буферных растворов. Исследования проводили в водных буферных растворах (рН 7,4), содержащих фосфат натрия одноосновный и фосфат натрия двухосновный, что приближает среду к условиям реальных биологических систем. Значения рН растворов фиксировали цифровым рН-метром Mettler Toledo, модель Five-Easy (Швейцария). Для измерения удельной теплоемкости исследуемой системы использовали SCAL-1 - дифференциальный сканирующий микрокалориметр («Биоприбор», г. Пушино, Россия), оснащенный термоэлементами Пельтье, двумя измерительными стеклянными ячейками с внутренним объемом 0,377 см³, а также компьютерным терминалом и программным обеспечением для вычисления удельной теплоемкости. Стандартная погрешность измерения удельной теплоемкости исследованных растворов находилась в пределах $\pm 7 \cdot 10^{-3}$ Дж·К⁻¹·г⁻¹. Получены экспериментальные значения удельной теплоемкости растворов аминокислоты в фосфатном буферном растворителе в интервале температур (283,15 – 343,15) К. Концентрация гистидина изменялась от 0,00215 до 0,03648 моль·кг⁻¹. Все исследуемые растворы были приготовлены весовым методом с использованием весов Sartorius-ME215S (с точностью взвешивания $1 \cdot 10^{-5}$ г). Определены кажущиеся молярные теплоемкости L-гистидина в буферном растворе, а также его парциальные молярные теплоемкости при бесконечном разбавлении. Вычисленные молярные параметры увеличиваются с ростом как температуры, так и концентрации аминокислоты. Показано, что парциальные молярные теплоемкости переноса L-гистидина из воды в буферный раствор имеют положительные значения в изученном интервале температур. Полученные результаты обсуждаются на основе использования модели Гэрни.

Ключевые слова: удельная теплоемкость, температурная зависимость, кажущаяся молярная теплоемкость, L-гистидин, буферный раствор

HEAT CAPACITY PROPERTIES OF AQUEOUS BUFFER SOLUTIONS OF L-HISTIDINE IN A WIDE TEMPERATURE RANGE

E.Yu. Tyunina, A.A. Kuritsyna

Elena Yu. Tyunina *

Laboratory 1-1, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: tey@isc-ras.ru *

Anna A. Kuritsyna

Faculty of Fundamental and Applied Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 10, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: kaa_isc@mail.ru

The influence of temperature and concentration of L-histidine on the heat capacity properties of its aqueous buffer solutions was studied by differential scanning calorimetry. The investigations were carried out in aqueous buffer solutions (pH 7.4) containing monobasic sodium phosphate and dibasic sodium phosphate, which brings the environment closer to the conditions of real biological systems. The pH values of the solutions were fixed with a digital pH meter Mettler Toledo, model Five-Easy (Switzerland). The differential scanning microcalorimeter SCAL-1 (Biopribor, Pushchino, Russia) was used for measure the specific heat capacity of the system under study. It was equipped with Peltier thermoelectric elements, two measuring glass cells with an internal volume of 0.377 cm³, as well as a computer terminal and software for calculating heat capacity. The standard error of measurement of the specific heat for the studied solutions was within $\pm 7 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. The experimental values of the specific heat of solutions of the amino acid in a phosphate buffer solvent in the temperature range (283.15 – 343.15) K were obtained. The concentration of histidine was varied from (0.00215 to 0.03648) mol·kg⁻¹. All the studied solutions were prepared by the gravimetric method using Sartorius-ME215S scales (with a weighing accuracy of 1·10⁻⁵ g). The apparent molar heat capacities of L-histidine in the buffer solution, as well as its partial molar heat capacities at infinite dilution, were determined. The calculated molar parameters increase with an increase in both temperature and amino acid concentration. It was shown that the partial molar heat capacities transfers of L-histidine from water to the buffer solution have positive values in the temperature range studied. The results are discussed on base of the Gurney model.

Key words: specific heat capacity, temperature dependence, apparent molar heat capacity, L-histidine, buffer solution

Для цитирования:

Тюнина Е.Ю., Курицына А.А. Теплоемкостные свойства водных буферных растворов L-гистидина в широком интервале температур. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 78–84

For citation:

Tyunina E.Yu., Kuritsyna A.A. Heat capacity properties of aqueous buffer solutions of L-histidine in a wide temperature range. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 11. P. 78–84

ВВЕДЕНИЕ

Определение термодинамических характеристик аминокислот, пептидов, лекарственных веществ и других биологически активных соединений необходимо при изучении процессов их синтеза и превращения в биохимических реакциях, протекающих в живых организмах, при конформационных изменениях белков и разработке технологии получения биоматериалов с заданными свойствами и новых лекарственных форм [1-5]. Большинство биохимических процессов протекает в жидких фазах, а использование буферных систем, приближающих раствор к физиологическим средам, придает особую актуальность исследованию [6]. До сих пор недостаточно изучены взаимодействия модельных соединений белков в условиях физиологических значений *pH* среды и при различных температурах. Исследование термодинамических свойств аминокислот в водных буферных растворах имеет существенное значение, прежде

всего, для понимания молекулярных основ конформационной стабильности и функциональности более сложных белковых образований в организме.

Гетероциклическая аминокислота L-гистидин (His), входящая в состав белков плазмы крови, содержит имидазольное кольцо в боковой цепи молекулы, которое может служить как донором, так и акцептором образования водородных связей в растворе. Данная аминокислота активно участвует в ферментативных реакциях в организме, способствует росту и восстановлению тканей [7]. Гистидин – составная часть многих витаминных комплексов; он используется при лечении глазных заболеваний, ревматоидных артритов, аллергий, язв и анемии [8].

Представленная работа продолжает серию систематических исследований межмолекулярных взаимодействий модельных соединений белков в жидких средах, содержащих соразтворенные вещества различной природы, направленных на создание физико-химических основ моделирования про-

цессов, происходящих *in vivo* [9-11]. Теплоемкостные свойства чувствительны к природе взаимодействий между растворенными веществами и растворителем, а также к структурным изменениям в растворах, происходящих на молекулярном уровне [10-14]. Целью данной работы является получение теплоемкостных характеристик водных растворов L-гистидина (His) с фиксированным значением *pH* = 7,4 в широком интервале температур и концентраций. Полученные данные будут использованы для анализа межмолекулярных взаимодействий His в водном буферном растворе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

L-Гистидин (фирмы Sigma-Aldrich, Japan, CAS 63-91-2, > 99%) сушили в вакуумном шкафу при 343 К в течение 48 ч непосредственно перед использованием. В качестве растворителя использовали водный фосфатный буферный раствор (0,116 моль кг⁻¹ NaH₂PO₄/0,204 моль кг⁻¹ Na₂HPO₄) с *pH* 7,4, что приближает среду к условиям реальных биологических систем. Значения *pH* растворов фиксировали цифровым *pH*-метром Mettler Toledo, модель Five-Easy. Все растворы приготовлены весовым методом, используя весы Sartorius-ME215S (с точностью взвешивания 1·10⁻⁵г). Концентрацию аминокислоты варьировали в пределах (0,00215-0,03648) моль·кг⁻¹.

Для измерения удельной теплоемкости (*c_p*) растворов использовали дифференциальный сканирующий микрокалориметр SCAL-1 («Биоприбор», Пушино, Россия), оснащенный термоэлементами Пельтье, двумя измерительными стеклянными ячейками с внутренним объемом 0,377 см³, а также компьютерным терминалом и программным обеспечением для вычисления удельной теплоемкости. Интегральная чувствительность детектора калориметра составляет 33,218 нВт/мВ, калибровочная мощность – 25 мкВт, скорость сканирования – 1 К/мин, постоянная времени – 20 с. Детальное описание прибора приведено в [10]. Стандартная погрешность измерения удельной теплоемкости исследованных растворов находилась в пределах ±7·10⁻³ Дж·К⁻¹·г⁻¹. Измерения удельной теплоемкости исследуемых растворов выполнены в интервале температур от 283,15 до 343,15 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные по удельной теплоемкости (*c_p*) исследуемых растворов приведены в табл. 1. Показано, что температурные и концентрационные изменения значений *c_p* проявляют возрастающие тенденции.

Таблица 1

Удельная теплоемкость (*c_p*) водных буферных растворов L-гистидина при разных концентрациях и температурах

Table 1. The specific heat capacities (*c_p*) of aqueous buffer solutions L-histidine at various concentrations and temperatures

Концентрация His <i>m</i> /моль·кг ⁻¹	<i>c_p</i> ^a /Дж·К ⁻¹ ·г ⁻¹ при температурах:		
	283 К	288 К	293 К
0	4,0150	4,0160	4,0190
0,0022	4,0130	4,0147	4,0188
0,0071	4,0163	4,0198	4,0249
0,0104	4,0246	4,0294	4,0365
0,0125	4,0316	4,0371	4,0451
0,0198	4,0599	4,0683	4,0752
0,0218	4,0711	4,0773	4,0849
0,0249	4,0841	4,0899	4,0963
0,0320	4,1149	4,1214	4,1264
0,0364	4,1270	4,1322	4,1369
<i>m</i> /моль·кг ⁻¹	298 К		
	303 К	308 К	
0	4,0220	4,0260	4,0300
0,0022	4,0219	4,0257	4,0303
0,0071	4,0265	4,0307	4,0359
0,0104	4,0389	4,0424	4,0478
0,0125	4,0493	4,0528	4,0591
0,0198	4,0806	4,0867	4,0916
0,0218	4,0901	4,0949	4,0998
0,0249	4,0101	4,1086	4,1107
0,0320	4,1294	4,1322	4,1362
0,0364	4,1409	4,1441	4,1484
<i>m</i> /моль·кг ⁻¹	313 К		
	318 К	323 К	
0	4,0350	4,0400	4,0440
0,0022	4,0357	4,0409	4,0448
0,0071	4,0424	4,0479	4,0519
0,0104	4,0528	4,0609	4,0659
0,0125	4,0639	4,0716	4,0766
0,0198	4,0958	4,1027	4,1102
0,0218	4,1046	4,1124	4,1188
0,0249	4,1164	4,1223	4,1289
0,0320	4,1386	4,1428	4,1485
0,0364	4,1513	4,1552	4,1599
<i>m</i> /моль·кг ⁻¹	333 К		
	338 К	343 К	
0	4,0530	4,0570	4,0600
0,0022	4,0535	4,0583	4,0622
0,0071	4,0625	4,0683	4,0725
0,0104	4,0740	4,0792	4,0858
0,0125	4,0869	4,0947	4,1006
0,0198	4,1209	4,1291	4,1348
0,0218	4,1317	4,1367	4,1423
0,0249	4,1407	4,1467	4,1505
0,0320	4,1573	4,1628	4,1684
0,0364	4,1671	4,1719	4,1787

Примечание: а Погрешность экспериментальных значений *c_p* ±(0,002·*c_p*) Дж·К⁻¹·г⁻¹

Note: a Error of experimental values *c_p* ± (0.002 · *c_p*) J · K⁻¹ · g⁻¹

Кажущиеся молярные теплоемкости растворенного вещества (ϕC_p) в буферном растворе получены из экспериментальных значений удельной теплоемкости по уравнению:

$$\phi C_p = M c_p + 1000(c_p - c_p^o)/m, \quad (1)$$

где c_p и c_p^o – удельные теплоемкости, соответственно, раствора и растворителя ($\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$), m – молярная концентрация растворенного вещества ($\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}$), M – молярная масса растворенного вещества His ($\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$). Как известно [14, 15], в случае отсутствия изменений во взаимодействиях растворенное вещество – растворитель и растворенное вещество – растворенное вещество теплоемкостные свойства раствора находятся в линейной зависимости от концентрации. На рис. 1 представлены концентрационные зависимости кажущихся молярных теплоемкостей ϕC_p His в буферном растворе, которые могут быть описаны полиномом третьей степени в изученном диапазоне параметров (m, T):

$$\phi C_p(m) = \phi C_p^o + A_1 m + A_2 m^2 + A_3 m^3, \quad (2)$$

где ϕC_p^o – предельное значение кажущейся молярной теплоемкости, равное парциальной молярной теплоемкости при бесконечном разбавлении, A_1, A_2 и A_3 – постоянные коэффициенты.

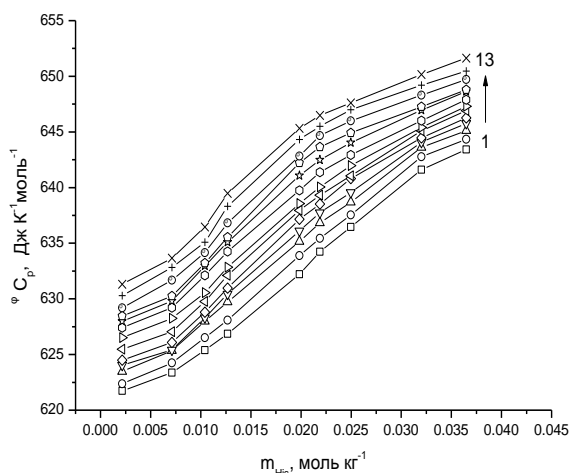


Рис. 1. Концентрационные зависимости кажущихся молярных теплоемкостей L-гистидина (ϕC_p) в водном буферном растворе при температурах (1→13): 1–283 К, 2–288 К, 3–293 К, 4–298 К, 5–303 К, 6–308 К, 7–313 К, 8–318 К, 9–323 К, 10–328 К, 11–333 К, 12–338 К, 13–343 К

Fig. 1. The concentration dependences of apparent molar heat capacities of L-histidine (ϕC_p) in aqueous buffer solution at temperatures (1→13): 1–283 K, 2–288 K, 3–293 K, 4–298 K, 5–303 K, 6–308 K, 7–313 K, 8–318 K, 9–323 K, 10–328 K, 11–333 K, 12–338 K, 13–343 K

Положительные значения ϕC_p^o увеличиваются с ростом температуры от 288,15 до 313,15 К (табл. 2), что согласуется с аналогичными данными, полученными для растворов His в чистой воде. Анализ имеющихся литературных данных по

теплоемкости водных растворов ряда электролитов и органических веществ показал [9-19], что возрастание значений ϕC_p^o растворенного вещества обычно отражает увеличение степеней свободы и интенсивности молекулярных движений, что ведет к разрушению структуры растворителя, а их уменьшение свидетельствует об образовании более упорядоченных структур, если отсутствует воздействие других факторов, и прежде всего, дегидратации молекул растворенных веществ, дающих положительный вклад в теплоемкость. Именно этим вкладом, по-видимому, и определяется теплоемкость раствора His в фосфатном буфере.

Таблица 2

Предельные кажущиеся молярные теплоемкости (ϕC_p^o) L-гистидина (His) и значения $(\partial^o \phi C_p^o / \partial T)_p$ в водном буферном растворе и воде при разных температурах
Table 2. The limiting apparent molar heat capacities (ϕC_p^o) of L-histidine (His) and $(\partial^o \phi C_p^o / \partial T)_p$ values in aqueous buffer solution and water at various temperatures

T / K	His – буфер	
	$\phi C_p^o / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$(\partial^o \phi C_p^o / \partial T)_p / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$
283	621,50±0,72	0,1711±0,032
288	622,05±0,50	0,1650±0,036
293	622,67±0,41	0,1588±0,038
298	623,68±0,61	0,1526±0,045
303	624,72±0,53	0,1464±0,046
308	625,47±0,60	0,1403±0,046
313	626,03±0,50	0,1341±0,051
318	626,54±0,81	0,1279±0,053
323	627,09±0,85	0,1218±0,053
328	627,63±0,68	0,1156±0,056
333	628,26±0,90	0,1094±0,060
338	628,80±0,92	0,1032±0,061
343	629,55±0,89	0,0971±0,060
T / K	His – вода ^a	
	$\phi C_p^o / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$(\partial^o \phi C_p^o / \partial T)_p / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$
283	-	-
288	212,20±0,09	2,3301±0,006
293	-	-
298	232,90±0,08	1,9324±0,008
303	-	-
308	-	-
313	258,10±0,10	1,3360±0,010
318	-	-
323	-	-
328	273,21±0,10	0,7396±0,015
333	-	-
338	-	-
343	-	-

Примечания: ^a Данные из [15]; ^б $(\partial^o \phi C_p^o / \partial T)_p$ вычислено по уравнению: $(\partial^o \phi C_p^o / \partial T)_p = b_1 + 2Tb_2$, где b_1, b_2 – константы из уравнения 4

Notes: ^a Data from [15]; ^б $(\partial^o \phi C_p^o / \partial T)_p$ is calculated by the equation: $(\partial^o \phi C_p^o / \partial T)_p = b_1 + 2Tb_2$, where b_1, b_2 are the constants from equation 4

Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по теплоемкости водных растворов L-гистидина в широком интервале температур. В работе [16] приведены значения предельных молярных теплоемкостей 20 аминокислот в воде при 298,15 К, при этом для His $\phi C_p^o = 241 \pm 1$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Температурные зависимости теплоемкости водных растворов L-гистидина представлены в [15] для интервала (288,15-328,15) К при атмосферном давлении и в [13] для интервала (278,15-393,15) К при давлении $p = 0,35$ МПа; при $T = 298,15$ К полученные значения ϕC_p^o His в чистой воде составляют $232,9 \pm 0,9$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹ и 400 ± 19 Дж·К⁻¹·моль⁻¹, соответственно, при давлении 0,1 МПа и 0,35 МПа.

Величину парциальной молярной теплоемкости переноса His из воды в буферный раствор ($\Delta_{tr}C_p^o$) находят по соотношению (3):

$$\Delta_{tr}C_p^o = \phi C_p^o(\text{His-буфер}) - \phi C_p^o(\text{His-вода}) \quad (3)$$

Значения ϕC_p^o His в воде заимствованы из работы [15]. Полученные большие положительные значения $\Delta_{tr}C_p^o$ отражают изменения в сольватации ионных и гидрофильных групп аминокислоты и компонентов буфера. Можно предположить, что водные буферные растворы His более структурированы, чем растворы аминокислоты в воде [15, 17-19]. Согласно подходу Гэрни о перекрывании гидратных сфер молекул растворенных веществ [20, 21], гидратация His приводит к потере некоторых степеней свободы, что дает отрицательный вклад в $\Delta_{tr}C_p^o$ [22]. Взаимодействие His с электролитами, входящими в состав буфера, через перекрывание их гидратных сфер сопровождается дегидратацией, которая вносит положительный вклад в $\Delta_{tr}C_p^o$ [10, 18, 19, 23]. В величине $\Delta_{tr}C_p^o$ также находят отражение: а) положительный вклад, обусловленный ион-цивиттерионами и ион-гидрофильными взаимодействиями между ионами буферного раствора (Na^+ , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) и зарядными ($\text{COO}^-/\text{NH}_3^+$) и полярными (имидазольное кольцо, $>\text{C}=\text{O}$) центрами His; б) отрицательный вклад, связанный с ион-гидрофобными силами, действующими между ионами электролита и аполярными фрагментами молекулы аминокислоты [14, 22, 23]. Полученные результаты позволяют предположить, что вклады от ион-цивиттерионных/гидрофильных взаимодействий в $\Delta_{tr}C_p^o$ преобладают над другими типами взаимодействий в буферном растворе His.

Температурные зависимости предельной кажущейся молярной теплоемкости (ϕC_p^o) His в

воде и буферном растворе могут быть описаны полиномом второй степени (коэффициент корреляции $R = 0,9987$):

$$\phi C_p^o(T) = a + b_1T + b_2T^2, \quad (4)$$

где T – температура (К), a , b_1 и b_2 – константы. Значения полученных первых производных ($\partial \phi C_p^o / \partial T$)_p приведены в табл. 2.

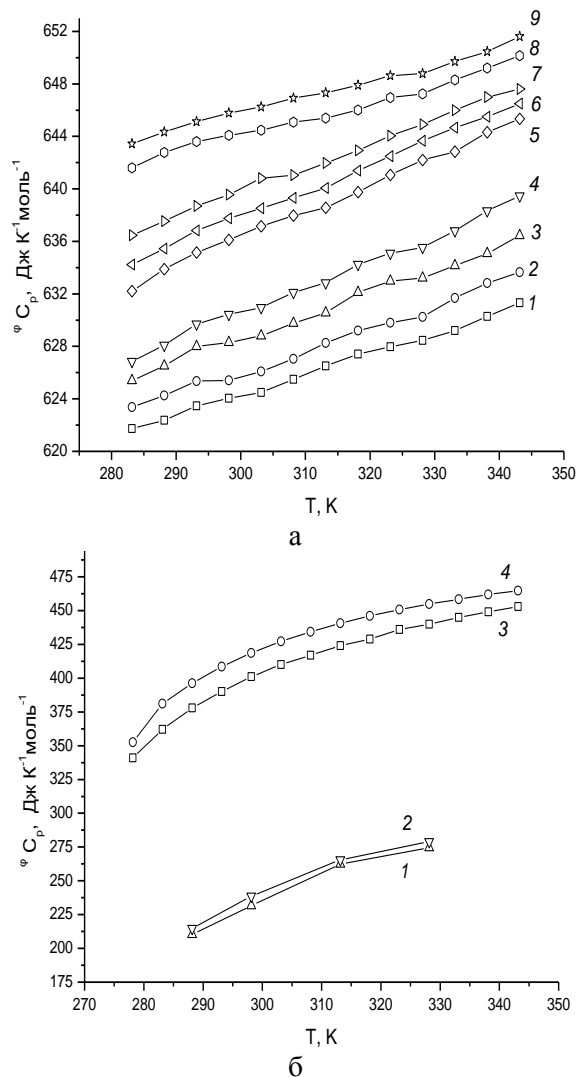


Рис. 2. Температурные зависимости кажущихся молярных теплоемкостей (ϕC_p) L-гистидина в растворителях: (а) в водном фосфатном буфере (pH 7.4) при концентрациях: 1 – 0,0022 м, 2 – 0,0071 м, 3 – 0,0104 м, 4 – 0,0126 м, 5 – 0,0198 м, 6 – 0,0219 м, 7 – 0,0249 м, 8 – 0,0320 м, 9 – 0,0365 м (при $p=0,1$ МПа); (б) в воде при концентрациях: 1 – 0,0211 м и 2 – 0,2509 м (при $p=0,1$ МПа) [15], 3 – 0,0078 м и 4 – 0,2503 м (при $p=0,35$ МПа) [13]

Fig.2. The temperature dependences of apparent molar heat capacities (ϕC_p) L-histidine in solvents: (a) in aqueous buffer (pH 7.4) at concentrations: 1 – 0.0022 m, 2 – 0.0071 m, 3 – 0.0104 m, 4 – 0.0126 m, 5 – 0.0198 m, 6 – 0.0219 m, 7 – 0.0249 m, 8 – 0.0320 m, 9 – 0.0365 m (at $p=0.1$ MPa); (b) in water at concentrations: 1 – 0.0211 m and 2 – 0.2509 m (at $p=0.1$ MPa) [15], 3 – 0.0078 m and 4 – 0.2503 m (at $p=0.35$ MPa) [13]

Анализ кажущихся молярных теплоемкостей исследуемой буферной системы His и его водных растворов показал, что значения ϕC_p возрастают с ростом температуры и концентрации аминокислоты в буферном растворе (рис. 2а), что характерно и для водных растворов L-гистидина как при 0,1 МПа, так и при 0,35 МПа (рис. 2б). Как видно из рис. 2а, нарушение в порядке расположения изоконцентрационных зависимостей $\phi C_p = f(T)$ не наблюдается, что указывает на отсутствие процессов образования комплексов между His и компонентами буферного растворителя.

ВЫВОДЫ

В представленной работе впервые изменены значения удельной теплоемкости буферных растворов L-гистидина на дифференциальном сканирующем калориметре при изменении концентрации от 0,00215 до 0,03648 моль·кг⁻¹ и температур от 283,15 до 343,15 К. Получены кажущиеся и парциальные молярные свойства (ϕC_p) L-гистидина в исследуемой системе. Показано, что значения ϕC_p возрастают с ростом температуры и концентрации аминокислоты в буферном растворе. Определены

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gao B., Wytenbach T., Bowers M.T.** Hydration of protonated aromatic amino acids: Phenylalanine, tryptophan, and tyrosine. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 4695-4701. DOI: 10.1021/ja8085017.
2. **Español E.S., Villamil M.M.** Calixarenes: generalities and their role in improving the solubility, biocompatibility, stability, bioavailability, detection, and transport of biomolecules. *Biomolecules*. 2019. V. 9(3). P. 90-105. DOI: 10.3390/biom9030090.
3. **Hossain M., Khan A.Y., Kumar G.S.** Study on the thermodynamics of the binding of iminium and alkanolamine forms of the anticancer agent sanguinarine to human serum albumin. *J. Chem. Thermodyn.* 2012. V. 47. P. 90-99. DOI: 10.1016/j.jct.2011.09.026.
4. **Kumar D., Lomesh S.K., Nathan V.** Molecular interaction studies of L-alanine and L-phenylalanine in water and in aqueous citric acid at different temperatures using volumetric, viscosity and ultrasonic methods. *J. Mol. Liq.* 2017. V. 247. P. 75-83. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.08.057.
5. **Nain A.K., Pal R., Sharma R.K.** Physicochemical study of solute-solute and solute-solvent interactions of L-histidine in water + sucrose solutions at different temperatures. *J. Mol. Liq.* 2012. V. 165. P. 154-160. DOI: 10.1016/j.molliq.2011.11.003.
6. **Kumar H., Singla M., Jindal R.** Investigation on molecular interaction of amino acids in aqueous disodium hydrogen phosphate solutions with reference to volumetric and compressibility measurements. *J. Chem. Thermodyn.* 2014. V. 70. P. 190-202. DOI: 10.1016/j.jct.2013.11.015.
7. **Oya-Ohta Y., Ochi T., Komoda Y., Yamamoto K.** The biological activity of hydrogen peroxide. VI. Mechanism of the enhancing effects of L-histidine: the role of the formation of a histidine-peroxide adduct and membrane transport. *Mutation Res.* 1995. V. 326. P. 99-107.
8. **Чернова Р.К., Варьгина О.В., Березкина Н.С.** Избирательное определение гистидина в смешанных растворах α -аминоислот. *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2015. Т. 15. № 4. С. 15-21. DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-15-21.

предельные кажущиеся молярные характеристики переноса ($\Delta_{tr}C_p^o$) His из воды в буферный раствор. Наблюдаемые положительные значения $\Delta_{tr}C_p^o$ His отражают процессы гидратации и взаимодействия между гидратированными молекулами и ионами, содержащимися в исследуемой системе, при этом образование комплексов между ними не выявлено. Показано, что вклады от ион-цвиттерионных/гидрофильных взаимодействий в величину $\Delta_{tr}C_p^o$ преобладают над другими типами взаимодействий в буферном растворе His.

Выполнено сравнение первых производных кажущихся молярных свойств по температуре $(\partial\phi C_p^o/\partial T)_p$ для His в буферном растворе и воде. Показано, что по сравнению с водным раствором, структурно-образующие эффекты His усиливаются в водном буферном растворе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Измерения удельной теплоемкости выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований" ИХР РАН (<http://www.isc-ras.ru/ru/struktura/ckp>).

REFERENCES

1. **Gao B., Wytenbach T., Bowers M.T.** Hydration of protonated aromatic amino acids: Phenylalanine, tryptophan, and tyrosine. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 4695-4701. DOI: 10.1021/ja8085017.
2. **Español E.S., Villamil M.M.** Calixarenes: generalities and their role in improving the solubility, biocompatibility, stability, bioavailability, detection, and transport of biomolecules. *Biomolecules*. 2019. V. 9(3). P. 90-105. DOI: 10.3390/biom9030090.
3. **Hossain M., Khan A.Y., Kumar G.S.** Study on the thermodynamics of the binding of iminium and alkanolamine forms of the anticancer agent sanguinarine to human serum albumin. *J. Chem. Thermodyn.* 2012. V. 47. P. 90-99. DOI: 10.1016/j.jct.2011.09.026.
4. **Kumar D., Lomesh S.K., Nathan V.** Molecular interaction studies of L-alanine and L-phenylalanine in water and in aqueous citric acid at different temperatures using volumetric, viscosity and ultrasonic methods. *J. Mol. Liq.* 2017. V. 247. P. 75-83. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.08.057.
5. **Nain A.K., Pal R., Sharma R.K.** Physicochemical study of solute-solute and solute-solvent interactions of L-histidine in water + sucrose solutions at different temperatures. *J. Mol. Liq.* 2012. V. 165. P. 154-160. DOI: 10.1016/j.molliq.2011.11.003.
6. **Kumar H., Singla M., Jindal R.** Investigation on molecular interaction of amino acids in aqueous disodium hydrogen phosphate solutions with reference to volumetric and compressibility measurements. *J. Chem. Thermodyn.* 2014. V. 70. P. 190-202. DOI: 10.1016/j.jct.2013.11.015.
7. **Oya-Ohta Y., Ochi T., Komoda Y., Yamamoto K.** The biological activity of hydrogen peroxide. VI. Mechanism of the enhancing effects of L-histidine: the role of the formation of a histidine-peroxide adduct and membrane transport. *Mutation Res.* 1995. V. 326. P. 99-107.
8. **Chernova R.K., Varygina O.V., Bereskina H.S.** Selective determination of histidine in mixed solutions of α -amino acids. *Izv. Saratov. Univers. Nov. Ser. Ser. Khim. Biolog. Ekolog.* 2015. V. 15. N 4. P. 15-21 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-15-21.

9. **Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N.** Volumetric and heat capacity studies of heterocyclic compounds in aqueous amino acids buffer solutions at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 131. P. 40-48. DOI: 10.1016/j.jct.2018.10.027.
10. **Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N.** Study on the Interaction of Nicotinic Acid with L-Phenylalanine in Buffer Solution by Heat Capacity Measurements at Various Temperatures. *J. Solution Chem.* 2017. V. 46. P. 249-258. DOI: 10.1007/s10953-017-0570-6.
11. **Тюнина Е.Ю.** Молекулярные взаимодействия L-фенилаланина с урацилом в водном буферном растворе при 293-323 К. *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 3. С. 373-380. DOI: 10.1134/S004445371903021X.
12. **Terekhova I.V., De Lisi R., Lazzara G., Milioto S., Muratore N.** Volume and heat capacity studies to evidence interactions between cyclodextrins and nicotinic acid in water. *J. Therm. Anal. Cal.* 2008. V. 92. P. 285-290. DOI: 10.1007/s10973-007-8842-9.
13. **Jardine J.J., Call T.G., Patterson B.A., Origlia-Luster M.L., Woolley E.M.** Thermodynamics for proton dissociation from aqueous L-histidine at temperatures from 278.15 to 393.15 K and at the pressure 0.35 MPa: apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of the protonated cationic, neutral zwitterionic, and deprotonated anionic forms. *J. Chem. Thermodyn.* 2001. V. 33. P. 1419-1440. DOI: 10.1006/jcht.2001.0841.
14. **Латышева В.А.** Современные исследования теплоемкости водных растворов электролитов. *Усп. химии.* 1973. Т. XLII. С. 1757-1787.
15. **Marriott R.A.** Thermodynamic investigations of some aqueous solutions through calorimetry and densimetry. Canada, Lethbridge: University of Lethbridge. 1999. P. 1-237.
16. **Jolicoeur C., Riedl B., Desrochers D., Lemwlin L.L., Zamojska R., Enea O.** Solvation of amino acid residues in water and urea-water mixtures: Volumes and heat capacities of 20 amino acids in water and in 8 molar urea at 25°C. *J. Solution Chem.* 1986. V. 15. P. 109-128.
17. **Xie W., Trevani L., Tremaine P.R.** Apparent and standard partial molar heat capacities and volumes of aqueous tartaric acid and its sodium salts at elevated temperature and pressure. *J. Chem. Thermodyn.* 2004. V. 36. P. 127-140. DOI: 10.1016/j.jct.2003.10.005.
18. **Lark B.S., Patyar P., Banipal T.S.** Temperature effect on viscosity and heat capacity behaviour of some amino acids in water and aqueous magnesium chloride solutions. *J. Chem. Thermodyn.* 2007. V. 39. P. 344-360. DOI: 10.1016/j.jct.2006.08.005.
19. **Bhuiyan M.M.H., Hakin A.W., Liu J.L.** Densities, specific heat capacities, apparent and partial molar volumes and heat capacities of glycine in aqueous solutions of formamid, acetamide, and N,N-dimethylacetamide at T=298.15 K and ambient pressure. *J. Solution Chem.* 2010. V. 39. P. 877-896. DOI: 10.1007/s10953-010-9540-y.
20. **Madan B., Sharp K.A.** Heat capacity changes accompanying hydrophobic and ionic solvation. A Monte-Carlo and random network model study. *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 2256-2259. DOI: 10.1021/jp0040493.
21. **Gurney R.W.** Ionic processes in solution. New York: McGraw Hill. 1953. 145 p.
22. **Madan B., Sharp K.A.** Hydration heat capacity of nucleic acid constituents determined from the random network model. *Biophys. J.* 2001. V. 81. P. 1881-1887.
23. **Lark B.S., Patyar P., Banipal T.S., Kishore N.** Densities, partial molar volumes and heat capacities of glycine, L-alanine, and L-leucine in aqueous magnesium chloride solutions at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* 2004. V. 49. P. 553-565. DOI: 10.1021/je034168m.
9. **Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N.** Volumetric and heat capacity studies of heterocyclic compounds in aqueous amino acids buffer solutions at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 131. P. 40-48. DOI: 10.1016/j.jct.2018.10.027.
10. **Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N.** Study on the Interaction of Nicotinic Acid with L-Phenylalanine in Buffer Solution by Heat Capacity Measurements at Various Temperatures. *J. Solution Chem.* 2017. V. 46. P. 249-258. DOI: 10.1007/s10953-017-0570-6.
11. **Tyunina E.Yu.** Molecular interactions between L-phenylalanine and uracyl in an aqueous buffer solution at 293-323 K. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. V. 93. P. 450-457. DOI: 10.1134/S003602441903021X.
12. **Terekhova I.V., De Lisi R., Lazzara G., Milioto S., Muratore N.** Volume and heat capacity studies to evidence interactions between cyclodextrins and nicotinic acid in water. *J. Therm. Anal. Cal.* 2008. V. 92. P. 285-290. DOI: 10.1007/s10973-007-8842-9.
13. **Jardine J.J., Call T.G., Patterson B.A., Origlia-Luster M.L., Woolley E.M.** Thermodynamics for proton dissociation from aqueous L-histidine at temperatures from 278.15 to 393.15 K and at the pressure 0.35 MPa: apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of the protonated cationic, neutral zwitterionic, and deprotonated anionic forms. *J. Chem. Thermodyn.* 2001. V. 33. P. 1419-1440. DOI: 10.1006/jcht.2001.0841.
14. **Latysheva V.A.** Modern investigations of heat capacity in aqueous electrolyte solutions. *Usp. Khim.* 1973. V. XLII. P. 1757-1787 (in Russian).
15. **Marriott R.A.** Thermodynamic investigations of some aqueous solutions through calorimetry and densimetry. Canada, Lethbridge: University of Lethbridge. 1999. P. 1-237.
16. **Jolicoeur C., Riedl B., Desrochers D., Lemwlin L.L., Zamojska R., Enea O.** Solvation of amino acid residues in water and urea-water mixtures: Volumes and heat capacities of 20 amino acids in water and in 8 molar urea at 25°C. *J. Solution Chem.* 1986. V. 15. P. 109-128.
17. **Xie W., Trevani L., Tremaine P.R.** Apparent and standard partial molar heat capacities and volumes of aqueous tartaric acid and its sodium salts at elevated temperature and pressure. *J. Chem. Thermodyn.* 2004. V. 36. P. 127-140. DOI: 10.1016/j.jct.2003.10.005.
18. **Lark B.S., Patyar P., Banipal T.S.** Temperature effect on viscosity and heat capacity behaviour of some amino acids in water and aqueous magnesium chloride solutions. *J. Chem. Thermodyn.* 2007. V. 39. P. 344-360. DOI: 10.1016/j.jct.2006.08.005.
19. **Bhuiyan M.M.H., Hakin A.W., Liu J.L.** Densities, specific heat capacities, apparent and partial molar volumes and heat capacities of glycine in aqueous solutions of formamid, acetamide, and N,N-dimethylacetamide at T=298.15 K and ambient pressure. *J. Solution Chem.* 2010. V. 39. P. 877-896. DOI: 10.1007/s10953-010-9540-y.
20. **Madan B., Sharp K.A.** Heat capacity changes accompanying hydrophobic and ionic solvation. A Monte-Carlo and random network model study. *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 2256-2259. DOI: 10.1021/jp0040493.
21. **Gurney R.W.** Ionic processes in solution. New York: McGraw Hill. 1953. 145 p.
22. **Madan B., Sharp K.A.** Hydration heat capacity of nucleic acid constituents determined from the random network model. *Biophys. J.* 2001. V. 81. P. 1881-1887.
23. **Lark B.S., Patyar P., Banipal T.S., Kishore N.** Densities, partial molar volumes and heat capacities of glycine, L-alanine, and L-leucine in aqueous magnesium chloride solutions at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* 2004. V. 49. P. 553-565. DOI: 10.1021/je034168m.

Поступила в редакцию (Received) 05.06.2019

Принята к опубликованию (Accepted) 10.10.2019