

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ
D,L-ВАЛИЛ-ГЛИЦИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

С.Н. Гридчин

Сергей Николаевич Гридчин (ORCID 0000-0001-8612-7704)

Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: sergei_gridchin@mail.ru

В настоящей работе определены термодинамические характеристики (pK , $\Delta_{dis}G$, $\Delta_{dis}H$, $\Delta_{dis}S$) протолитических равновесий в водных растворах D,L-валил-глицина (HL) при 298,15 K и значениях ионной силы 0,1; 0,5; 1,0 моль/л. В качестве “фонового” электролита использовали нитрат калия. Константы ступенчатой диссоциации дипептида определены методом потенциометрического титрования. Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода и насыщенного хлорсеребряного электрода. Прямым калориметрическим методом впервые измерены тепловые эффекты реакций диссоциации указанного дипептида. Были измерены теплоты смешения растворов азотной кислоты с растворами дипептида в областях pH 3,8→2,7 и 8,5→7,5. Для внесения необходимых поправок определены также теплоты разведения растворов азотной кислоты в растворе “фонового” электролита при соответствующих значениях температуры и ионной силы. На основании результатов термохимических и потенциометрических исследований, выполненных при идентичных условиях, рассчитаны стандартные термодинамические характеристики протолитических равновесий: $pK^\circ(H_2L^+)=3,20\pm0,05$, $\Delta_{dis}G^\circ(H_2L^+)=18,27\pm0,29$ кДж/моль, $\Delta_{dis}H^\circ(H_2L^+)=0,58\pm0,14$ кДж/моль, $\Delta_{dis}S^\circ(H_2L^+)=-59,3\pm1,1$ Дж/мольК и $pK^\circ(HL)=8,24\pm0,03$, $\Delta_{dis}G^\circ(HL)=47,03\pm0,17$ кДж/моль, $\Delta_{dis}H^\circ(HL)=44,94\pm0,21$ кДж/моль, $\Delta_{dis}S^\circ(HL)=-7,0\pm0,9$ Дж/мольК. Для экстраполяции концентрационных констант и тепловых эффектов реакций к нулевой ионной силе использованы уравнения с одним индивидуальным параметром. Значения термодинамических параметров, полученные для D,L-валил-глицина, сопоставлены с соответствующими данными для ряда родственных соединений, исследованных ранее в нашей лаборатории с использованием аналогичных экспериментальных методик. Рассмотрены закономерности изменения термодинамических характеристик реакций диссоциации алифатических дипептидов в зависимости от гидрофобности боковых заместителей C- и N-терминальных остатков аминокислот в ряду -H < -CH₃ < -CH(CH₃)₂ < -CH₂CH(CH₃)₂.

Ключевые слова: дипептиды, водные растворы, ионная сила, протолитические равновесия, термодинамические характеристики

**THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF PROTOLYTIC EQUILIBRIA
OF D,L-VALYL-GLYCINE IN AN AQUEOUS SOLUTION**

S.N. Gridchin

Sergei N. Gridchin (ORCID 0000-0001-8612-7704)

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

E-mail: sergei_gridchin@mail.ru

Thermodynamic parameters (pK , $\Delta_{dis}G$, $\Delta_{dis}H$, $\Delta_{dis}S$) for protolytic equilibria of D,L-valyl-glycine (HL) in aqueous solutions have been evaluated at 298.15 K and ionic strengths of 0.1, 0.5, 1.0 mol/L. Potassium nitrate was used as the background electrolyte. The stepwise dissociation

constants of the dipeptide were determined using a method of potentiometrical titration. To determine the equilibrium concentration of hydrogen ions, the EMF of a circuit consisting of a glass electrode and an saturated silver – silver chloride electrode was measured. The heat effects of the dipeptide dissociation were determined via direct calorimetry. The heats of mixing of solutions of nitric acid with solutions of the dipeptide solutions were measured in the areas of pH 3.8→2.7 and 8.5→7.5. The heats of dilution for the dipeptide solution with a background electrolyte at the corresponding ionic strengths were also measured applying necessary corrections. The standard thermodynamic characteristics of the protolytic equilibria are calculated using results from thermochemical and potentiometric studies performed under identical conditions: $pK^o(H_2L^+)=3.20\pm0.05$, $\Delta_{dis}G^o(H_2L^+)=18.27\pm0.29$ kJ/mol, $\Delta_{dis}H^o(H_2L^+)=0.58\pm0.14$ kJ/mol, $\Delta_{dis}S^o(H_2L^+)= -59.3\pm1.1$ J/mol·K and $pK^o(HL)=8.24\pm0.03$, $\Delta_{dis}G^o(HL)=47.03\pm0.17$ kJ/mol, $\Delta_{dis}H^o(HL)=44.94\pm0.21$ kJ/mol, $\Delta_{dis}S^o(HL)=-7.0\pm0.9$ J/mol·K. The stoichiometric constants and enthalpies of the reactions were extrapolated to the zero ionic strength by equations with one individual parameter. The values of the thermodynamic parameters obtained for D,L-valyl-glycine were compared to the relevant data for some related compounds investigated earlier in our laboratory using similar experimental procedures. Dependences of the thermodynamic characteristics for the dissociation reactions of aliphatic dipeptides on a side substituent hydrophobicity of the C- and N-terminal amino acid residue in series -H < -CH₃ < -CH(CH₃)₂ < -CH₂CH(CH₃)₂ have been discussed.

Keywords: dipeptides, aqueous solutions, ionic strength, protolytic equilibria, thermodynamic parameters

Для цитирования:

Гридчин С.Н. Термодинамические характеристики протолитических равновесий D,L-валил-глицина в водном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2026. Т. 69. Вып. 2. С. 59–63. DOI: 10.6060/ivkkt.20266902.7233.

For citation:

Gridchin S.N. Thermodynamic characteristics of protolytic equilibria of D,L-valyl-glycine in an aqueous solution. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2026. V. 69. N 2. P. 59–63. DOI: 10.6060/ivkkt.20266902.7233.

Ранее в нашей лаборатории были исследованы [1-9] процессы кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования с ионами d-металлов в водных растворах некоторых дипептидов, проанализировано влияние ионной силы раствора на величины констант и тепловых эффектов исследованных равновесий, рассчитаны стандартные термодинамические характеристики соответствующих реакций, рассмотрена возможность практического использования этих соединений. В настоящей работе объектом исследования является D,L-валил-глицин.

В литературе отсутствуют сведения о тепловых эффектах реакций ступенчатой диссоциации указанного дипептида. Константы диссоциации опубликованы рядом авторов ($T = 298,15$ К): $pK(H_2L^+) = 3,10$, $pK(HL) = 8,02$ при $I = 0,1$ (KCl) [10]; $pK(H_2L^+) = 3,23$, $pK(HL) = 8,00$ при $I = 0,16$ («фоновый» электролит не указан) [11]; $pK(HL) = 8,02$ при $I = 0,16$ (KNO₃) [12]. Влияние ионной силы на процессы кислотно-основного взаимодействия не изучалось. В то же время эта информация имеет первостепенное значение для описания равновесий в растворах соединений с пространственным разделением зарядовых центров (амино- и карбоксилатных групп).

Таблица 1
Термодинамические характеристики реакций ступенчатой диссоциации D,L-валил-глицина при 298,15 К

Table 1. Thermodynamic parameters of stepwise dissociation reactions for D,L-valyl-glycine at 298.15 K

I (KNO ₃)	pK	$\Delta_{dis}G$, кДж/моль	$\Delta_{dis}H$, кДж/моль	$-\Delta_{dis}S$, Дж/моль·К
$H_2L^+ = H^+ + HL$				
0,1	$3,21\pm0,03$	$18,32\pm0,17$	$0,68\pm0,14$	$59,2\pm0,8$
0,5	$3,24\pm0,03$	$18,49\pm0,17$	$1,00\pm0,13$	$58,7\pm0,7$
1,0	$3,27\pm0,05$	$18,67\pm0,29$	$1,47\pm0,12$	$57,7\pm1,1$
$HL = H^+ + L^-$				
0,1	$8,04\pm0,03$	$45,89\pm0,17$	$45,42\pm0,16$	$1,6\pm0,8$
0,5	$8,01\pm0,03$	$45,72\pm0,17$	$46,23\pm0,21$	$-1,7\pm0,9$
1,0	$8,05\pm0,03$	$45,95\pm0,17$	$46,79\pm0,16$	$-2,8\pm0,8$

В настоящей работе протолитические равновесия в растворах D,L-валил-глицина исследованы при 298,15 К и значениях ионной силы 0,1; 0,5; 1,0 (KNO₃). Методом потенциометрического титрования определены константы ступенчатой диссоциации, прямым калориметрическим методом впервые измерены тепловые эффекты реакций диссоциации указанного дипептида. Все условия и методики потенциометрических и калориметриче-

ских измерений, а также процедуры обработки экспериментальных данных абсолютно идентичны описанным ранее в работе [2]. Полученные величины термодинамических характеристик реакций диссоциации D,L-валил-глицина приведены в табл. 1.

На основании величины $\Delta_{\text{dis}}H$ и pK , найденных при фиксированных значениях ионной силы

(табл. 1), рассчитаны термодинамические характеристики (pK° , $\Delta_{\text{dis}}G^\circ$, $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$, $\Delta_{\text{dis}}S^\circ$) соответствующих реакций при стандартных условиях (табл. 2). Экстраполяция концентрационных тепловых эффектов и констант исследуемых протолитических равновесий на нулевое значение ионной силы выполнена по уравнениям с одним индивидуальным параметром в соответствии с рекомендациями [13].

Таблица 2

Стандартные термодинамические характеристики реакций диссоциации некоторых дипептидов – производных α -аминокислот ($T=298,15$ К, $I=0$)

Table 2. The standard thermodynamic parameters of stepwise dissociation reactions for some dipeptides, derivatives of α -amino acids ($T=298,15$ К, $I=0$)

Дипептид	pK°	$\Delta_{\text{dis}}G^\circ$, кДж/моль	$\Delta_{\text{dis}}H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{dis}}S^\circ$, Дж/мольК
D,L-лейцил-глицин [1], $H_3N^+-CH(CH_2CH(CH_3)_2)-CO-NH-CH_2-COO^-$ (1,8; 0,0)*				
$H_2L^+ = H^+ + HL$	$3,34 \pm 0,05$	$19,06 \pm 0,29$	$0,59 \pm 0,12$	$62,0 \pm 1,0$
$HL = H^+ + L^-$	$8,29 \pm 0,05$	$47,32 \pm 0,29$	$45,34 \pm 0,24$	$6,6 \pm 1,2$
D,L-валил-глицин, $H_3N^+-CH(CH(CH_3)_2)-CO-NH-CH_2-COO^-$ (1,3; 0,0)*				
$H_2L^+ = H^+ + HL$	$3,20 \pm 0,05$	$18,27 \pm 0,29$	$0,58 \pm 0,14$	$59,3 \pm 1,1$
$HL = H^+ + L^-$	$8,24 \pm 0,03$	$47,03 \pm 0,17$	$44,94 \pm 0,21$	$7,0 \pm 0,9$
D,L-аланил-глицин [14], $H_3N^+-CH(CH_3)-CO-NH-CH_2-COO^-$ (0,5; 0,0)*				
$H_2L^+ = H^+ + HL$	$3,18 \pm 0,03$	$18,15 \pm 0,17$	$0,74 \pm 0,11$	$58,4 \pm 0,7$
$HL = H^+ + L^-$	$8,35 \pm 0,03$	$47,66 \pm 0,17$	$45,14 \pm 0,22$	$8,5 \pm 0,9$
глицил-глицин [15], $H_3N^+-CH_2-CO-NH-CH_2-COO^-$ (0,0; 0,0)*				
$H_2L^+ = H^+ + HL$	$3,16 \pm 0,01$	$18,04 \pm 0,06$	$0,61 \pm 0,14$	$58,5 \pm 0,5$
$HL = H^+ + L^-$	$8,31 \pm 0,01$	$47,43 \pm 0,06$	$44,19 \pm 0,33$	$10,9 \pm 1,1$
глицил-L-аланин [16], $H_3N^+-CH_2-CO-NH-CH(CH_3)-COO^-$ (0,0; 0,5)*				
$H_2L^+ = H^+ + HL^\pm$	$3,14 \pm 0,03$	$17,92 \pm 0,17$	$-2,12 \pm 0,13$	$67,2 \pm 0,7$
$HL^\pm = H^+ + L^-$	$8,37 \pm 0,04$	$47,78 \pm 0,23$	$44,57 \pm 0,17$	$10,7 \pm 1,0$
глицил-D,L-валин [17], $H_3N^+-CH_2-CO-NH-CH(CH(CH_3)_2)-COO^-$ (0,0; 1,3)*				
$H_2L^+ = H^+ + HL$	$3,11 \pm 0,02$	$17,75 \pm 0,11$	$-2,16 \pm 0,11$	$66,8 \pm 0,5$
$HL = H^+ + L^-$	$8,48 \pm 0,02$	$48,40 \pm 0,11$	$44,60 \pm 0,18$	$12,7 \pm 0,7$
глицил-D,L-лейцин [1], $H_3N^+-CH_2-CO-NH-CH(CH_2CH(CH_3)_2)-COO^-$ (0,0; 1,8)*				
$H_2L^+ = H^+ + HL$	$3,17 \pm 0,02$	$18,09 \pm 0,11$	$-2,60 \pm 0,13$	$69,4 \pm 0,6$
$HL = H^+ + L^-$	$8,49 \pm 0,01$	$48,46 \pm 0,06$	$45,18 \pm 0,20$	$11,0 \pm 0,8$
D,L-валил-D,L-лейцин [1], $H_3N^+-CH(CH(CH_3)_2)-CO-NH-CH(CH_2CH(CH_3)_2)-COO^-$ (1,3; 1,8)*				
$H_2L^+ = H^+ + HL$	$3,19 \pm 0,01$	$18,21 \pm 0,06$	$-2,31 \pm 0,15$	$68,8 \pm 0,5$
$HL = H^+ + L^-$	$8,33 \pm 0,01$	$47,55 \pm 0,06$	$45,82 \pm 0,28$	$5,8 \pm 0,9$
L-валил-L-валин [18], $H_3N^+-CH(CH(CH_3)_2)-CO-NH-CH(CH(CH_3)_2)-COO^-$ (1,3; 1,3)*				
$H_2L^+ = H^+ + HL$	$3,38 \pm 0,01$	$19,29 \pm 0,06$	$-1,89 \pm 0,26$	$71,0 \pm 0,9$
$HL = H^+ + L^-$	$8,18 \pm 0,03$	$46,69 \pm 0,17$	$46,04 \pm 0,40$	$2,2 \pm 1,5$
D,L-аланил-D,L-аланин [19], $H_3N^+-CH(CH_3)-CO-NH-CH(CH_3)-COO^-$ (0,5; 0,5)*				
$H_2L^+ = H^+ + HL$	$3,12 \pm 0,01$	$17,81 \pm 0,06$	$-1,72 \pm 0,11$	$65,5 \pm 0,5$
$HL = H^+ + L^-$	$8,54 \pm 0,01$	$48,75 \pm 0,06$	$45,89 \pm 0,56$	$9,6 \pm 1,9$

Примечание: *в скобках приведены значения индексов Ганша, характеризующие гидрофобность боковых заместителей в соответствующих «бетаиновых» и карбоксилатных фрагментах дипептидов [20]

Note: *The values of the Hansch indices, which characterize the hydrophobicity of the side substituents in the corresponding “betaine” and carboxylate fragments of dipeptides, are given in brackets [20]

Полученные в настоящей работе результаты хорошо согласуются с высказанными ранее [1, 2] предположениями о характере зависимости изменения термодинамических параметров протолитических равновесий в растворах дипептидов от

строения боковых алифатических заместителей в соответствующих N- и C-терминальных фрагментах. Некоторое увеличение $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$ реакции диссоциации «бетаиновой» группы при замене N-терми-

нального остатка глицина на остатки аланина, валина или лейцина может быть связано с положительным индуктивным эффектом соответствующих алифатических групп. Однако, электронодонорное действие этих групп, по-видимому, не является единственным фактором, и величина $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$ определяется более сложным внутримолекулярным распределением электронной плотности в результате взаимного влияния «бетаинового» и карбоксилатного фрагментов дипептида. Введение алифатического заместителя в С-терминальный фрагмент дипептида сопровождается резким уменьшением $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$ реакций диссоциации карбоксильных групп глицил-L-аланина, глицил-D,L-валина, глицил-D,L-лейцина, D,L-валил-D,L-лейцина, L-валил-L-валина и D,L-аланил-D,L-аланина. Экзотермичность процесса диссоциации карбоксильной группы D,L-аланил-D,L-аланина авторы [19] объясняют возможностью образования двумя гидрофобными метильными группами указанного дипептида среди с низкой диэлектрической проницаемостью и, как следствие, усилением взаимодействия аммоний-катиона и карбоксилат-аниона. В то же время для достижения этого эффекта достаточно присутствия одного гидрофобного заместителя в С-терминальном фрагменте дипептида [1, 2], а введение дополнительной алкильной группы в N-

терминальный фрагмент практически не влияет на величину теплового эффекта реакции диссоциации карбоксильной группы соответствующих дипептидов (табл. 2). Усиление взаимодействия противоположно заряженных ионов также может быть причиной изменения распределения сольватированных молекул растворителя вокруг молекул дипептидов и, как следствие, причиной уменьшения $\Delta_{\text{dis}}S^\circ$ диссоциации карбоксильной группы (и увеличения $\Delta_{\text{dis}}S^\circ$ диссоциации «бетаиновой» группы), вызванного «связыванием» большего количества молекул воды соответствующими цвиттер-ионами. При этом указанное изменение энтропии реакции в целом соответствует увеличению гидрофобности бокового заместителя в ряду $-H < -CH_3 < -CH(CH_3)_2 < -CH_2CH(CH_3)_2$.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2023-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The author declares the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

- Гридчин С.Н. Термодинамические характеристики протолитических равновесий некоторых дипептидов в водном растворе. *Журн. общ. химии*. 2015. Т. 85. № 4. С. 563-569. DOI: 10.1134/S1070363215040064.
- Гридчин С.Н., Никольский В.М. Протолитические равновесия L-аланил-L-гистидина в водном растворе. *Журн. физ. химии*. 2023. Т. 97. № 8. С. 1119-1127. DOI: 10.31857/S0044453723080071.
- Базанов М.И., Березина Н.М., Гридчин С.Н., Крутова О.Н., Горболова Г.Г., Бычкова С.А., Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Черников В.В., Волков А.В. Теоретические и экспериментальные подходы в изучении электрохимических и термодинамических свойств полифункциональных органических соединений в жидкофазных и гетерофазных системах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 98-110. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6839j.
- Бычкова С.А., Горболова Г.Г., Крутова О.Н., Фролова К.О. Потенциометрическое исследование устойчивости комплексов диглицина с ионами меди(II), никеля(II) и кобальта(II) в водном растворе. *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва)*. 2021. Т. 65. № 2. С. 47-54. DOI: 10.6060/rchj.2021652.4.
- Горболова Г.Г., Бычкова С.А., Фролова К.О. Термодинамика процессов комплексообразования никеля(II) с глицил-глицином в водном растворе. *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. № 9. С. 1311-1319. DOI: 10.31857/S0044453722090126.

REFERENCES

- Gridchin S.N. Thermodynamic parameters of protolytic equilibria of selected dipeptides in aqueous solutions. *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. N 4. P. 810-815. DOI: 10.1134/S1070363215040064.
- Gridchin S.N., Nikolskii V.M. Protolytic equilibria of L-alanyl-L-histidine in aqueous solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2023. V. 97. N 8. P. 1692-1699. DOI: 10.1134/S0036024423080071.
- Bazanov M.I., Berezina N.M., Gridchin S.N., Krutova O.N., Gorboletova G.G., Bychkova S.A., Lytkin A.I., Chernyavskaya N.V., Chernikov V.V., Volkov A.V. Theoretical and experimental approaches in the study of electrochemical and thermodynamic properties of polyfunctional organic compounds in liquid-phase and heterophase systems. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 98-110. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6839j.
- Bychkova S.A., Gorboletova G.G., Krutova O.N., Frolova K.O. Potentiometric study of the stability of di-glycine complexes with copper (II), nickel (II) and cobalt (II) ions in aqueous solution. *Ross. Khim. Zhurn.* 2021. V. 59. N 2. P. 47-54 (in Russian). DOI: 10.6060/rchj.2021652.4.
- Gorboletova G.G., Bychkova S.A., Frolova K.O. Thermodynamics of the formation of a nickel(II) and glycylglycine complex in an aqueous solution. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2022. V. 96. N 9. P. 1909-1916. DOI: 10.1134/S0036024422090126.
- Krutova O.N., Bazanov M.I., Chernikov V.V., Krutov P.D., Romanova R.A., Fashchevskii K.A. Effect of the nature of supporting electrolyte on the thermodynamic parameters of the stepwise dissociation of glycyl-D-phenylalanine

6. Крутова О.Н., Базанов М.И., Черников В.В., Крутов П.Д., Романов Р.А., Фащевский К.А. Влияние природы фонового электролита на термодинамические параметры ступенчатой диссоциации глицил-Д-фенилаланина в водном растворе. *Журн. физ. химии.* 2023. Т. 97. № 9. С. 1248-1253. DOI: 10.31857/S004445372309011X.
7. Крутова О.Н., Базанов М.И., Черников В.В., Крутов П.Д., Романов Р.А. Термодинамика ступенчатой диссоциации глицил-Д-фенилаланина в водном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 2. С. 6-12. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6882.
8. Pyreu D., Kuvalakova S., Gridchin S. Ternary nickel(II) complexes with histidine and glycylglycine in solution: thermodynamic approach. *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 508. P. 119624. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119624.
9. Gridchin S.N., Shekhanov R.F., Balmasov A.V. Electro-deposition of nickel-cobalt coatings from solutions of di-glycine. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 11. P. 121-126. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7286.
10. Яцмиирский К.Б., Манорик П.А., Давиденко Н.К., Лопатина Е.И., Федоренко М.А. Состав, устойчивость и строение бинарных и разнолигандных комплексов меди(II) с дипептидами и аденоzin-5'-трифосфатом. *Координ. химия.* 1988. Т. 14. № 3. С. 311-319.
11. Koltun W.L., Fried M., Gurd F.R.N. Coordination complexes and catalytic properties of proteins and related substances. IV. Reactions of glycine-containing dipeptides with cupric ions and with p-nitrophenyl acetate. *J. Amer. Chem. Soc.* 1960. V. 82. N 1. P. 233-241. DOI: 10.1021/ja01486a052.
12. Martin R.B., Chamberlin M., Edsall J.N. The association of nickel(II) ion with peptides. *J. Amer. Chem. Soc.* 1960. V. 82. N 2. P. 495-498. DOI: 10.1021/ja01487a064.
13. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. Шк. 1982. 320 с.
14. Гридчин С.Н., Горболоветова Г.Г., Пырэу Д.Ф. Тепловые эффекты реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах D,L- α -аланил-глицина. *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81. № 12. С. 2165-2168. DOI: 10.1134/S0036024407120060.
15. Горболоветова Г.Г., Гридчин С.Н., Сазонова Е.С. Тепловые эффекты реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах глицил-глицина. *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 8. С. 1390-1394.
16. Гридчин С.Н. Термодинамические характеристики протолитических равновесий глицил-аланина и глицил-гистидина. *Журн. физ. химии.* 2022. Т. 96. № 4. С. 518-523. DOI: 10.31857/S0044453722040100.
17. Гридчин С.Н. Термодинамические характеристики протолитических равновесий в водных растворах глицилдипептидов. *Журн. физ. химии.* 2016. Т. 90. № 11. С. 1649-1656. DOI: 10.7868/S0044453716110078.
18. Гридчин С.Н. Термодинамические характеристики протолитических равновесий L-валил-L-валина в водном растворе. *Журн. общ. химии.* 2013. Т. 83. № 7. С. 1061-1064. DOI: 10.1134/S1070363213070025.
19. Gorboletova G.G., Kochergina L.A. Thermodynamic investigation of acid-base interactions in peptide solutions. *J. Term. Anal. Cal.* 2007. V. 87. N 2. P. 561-565. DOI: 10.1007/s10973-006-7679-y.
20. Варфоломеев С.Д. Химическая энзимология. М.: Академия. 2005. 480 с.
- in aqueous solution. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2023. V. 97. N 9. P. 1901-1906. DOI: 10.1134/S003602442309011X.
7. Krutova O.N., Bazanov M.I., Chernikov V.V., Krutov P.D., Romanov R.A. Thermodynamics of stepwise dissociation of glycyl-D-phenylalanine in aqueous solution. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 2. P. 6-12. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6882.
8. Pyreu D., Kuvalakova S., Gridchin S. Ternary nickel(II) complexes with histidine and glycylglycine in solution: thermodynamic approach. *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 508. P. 119624. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119624.
9. Gridchin S.N., Shekhanov R.F., Balmasov A.V. Electro-deposition of nickel-cobalt coatings from solutions of di-glycine. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 11. P. 121-126. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7286.
10. Yatsimirskii K.B., Manorik P.A., Davidenko N.K., Lopatina E.I., Fedorenko M.A. Stoichiometry, stability and structure of binary and ternary complexes of copper(II) with dipeptides and adenosine-5'-tripolyphosphate. *Koord. Khim.* 1988. V. 14. N 3. P. 311-319 (in Russian).
11. Koltun W.L., Fried M., Gurd F.R.N. Coordination complexes and catalytic properties of proteins and related substances. IV. Reactions of glycine-containing dipeptides with cupric ions and with p-nitrophenyl acetate. *J. Amer. Chem. Soc.* 1960. V. 82. N 1. P. 233-241. DOI: 10.1021/ja01486a052.
12. Martin R.B., Chamberlin M., Edsall J.N. The association of nickel(II) ion with peptides. *J. Amer. Chem. Soc.* 1960. V. 82. N 2. P. 495-498. DOI: 10.1021/ja01487a064.
13. Vasil'ev V.P. Thermodynamic properties of solutions of electrolytes. M.: Vyssh. shk. 1982. 320 p. (in Russian).
14. Gridchin S.N., Gorboletova G.G., Pyreu D.F. The Thermal effects of acid-base interactions in aqueous solutions of D,L- α -alanyl-glycine. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 81. N 12. P. 1941-1944. DOI: 10.1134/S0036024407120060.
15. Gorboletova G.G., Gridchin S.N., Sazonova E.S. Heat effects of acid-base interactions in aqueous solutions of glycyl-glycine. *Russ. J. Phys. Chem.* 2005. V. 79. N 8. P. 1222-1226.
16. Gridchin S.N. Thermodynamic characteristics of the protolytic equilibria of glycyl-alanine and glycyl-histidine. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. N 4. P. 732-737. DOI: 10.1134/S0036024422040100.
17. Gridchin S.N. Thermodynamic characteristics of protolytic equilibria in aqueous solutions of glycyl peptides. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 90. N 11. P. 2170-2176. DOI: 10.1134/S0036024416110078.
18. Gridchin S.N. Thermodynamic Characteristics of Protolytic Equilibria of L-valyl-L-valine in Aqueous Solution. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. N 7. P. 1315-1317. DOI: 10.1134/S1070363213070025.
19. Gorboletova G.G., Kochergina L.A. Thermodynamic investigation of acid-base interactions in peptide solutions. *J. Term. Anal. Cal.* 2007. V. 87. N 2. P. 561-565. DOI: 10.1007/s10973-006-7679-y.
20. Varfolomeev S.D. Chemical Enzymology. M.: Akademiya. 2005. 480 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 03.03.2025
Принята к опубликованию (Accepted) 03.04.2025