

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.35

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ L-ГИСТИДИНА В ВОДНОМ
БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 288–313 К

© 2020 г. Е. Ю. Тюнина^{а,*}, В. Г. Баделин^а, А. А. Курицына^б

^аРоссийская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, 153045 Россия

^бИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

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

Поступила в редакцию 23.05.2019 г.

После доработки 17.09.2019 г.

Принята к публикации 20.09.2019 г.

Методами денсиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены особенности поведения L-гистидина (His) в водном буферном растворе (рН 7.4). Получены значения плотности и удельной теплоемкости растворов аминокислоты в интервале температур (288.15–313.15) К при концентрациях His от 0.00215 до 0.03648 моль кг⁻¹. Определены кажущиеся и парциальные молярные параметры L-гистидина в буферном растворе, выявлены особенности их температурных и концентрационных зависимостей. Показано, что парциальные молярные свойства переноса аминокислоты из воды в буферный раствор имеют положительные значения как для объема, так и для теплоемкости в изученном интервале температур. Рассмотрены различные типы молекулярных взаимодействий между растворенным веществом и растворителем с использованием модели Гэрни.

Ключевые слова: плотность, теплоемкость, кажущийся молярный объем, кажущаяся молярная теплоемкость, L-гистидин, буферный раствор

DOI: 10.31857/S0044453720040226

Большинство биохимических процессов протекает в водных растворах, что стимулирует проведение исследований физико-химических свойств биологически активных веществ именно в жидких фазах [1–6]. Особую актуальность вызывает использование буферных систем, приближающих раствор к физиологическим средам [7, 8]. Аминокислотные остатки, входящие в состав белков плазмы крови, могут взаимодействовать друг с другом, окружающими молекулами воды или с другими компонентами раствора (электролитами, лекарственными средствами и т.д.) за счет невалентных взаимодействий (образование водородных связей, π–π-стэкинг, электростатические и Ван дер Ваальсовы взаимодействия). Исследование термодинамических свойств аминокислот в водных буферных растворах имеет существенное значение для понимания молекулярных основ конформационной стабильности и функциональной активности более сложных белковых образований в организме.

До сих пор актуальны исследования поведения аминокислот, молекулы которых содержат полярную боковую цепь [1, 6, 9–11]. К их числу относится гетероциклическая аминокислота L-гистидин, характеризующаяся наличием имидазольной функциональной группы, которая

может служить как донором, так и акцептором образования водородных связей, и проявлять свойства как кислоты, так и основания в зависимости от диапазона рН. Гистидиновые остатки идентифицируются как активные сайты для ~50% всех белковых ферментов [12, 13]. Данная аминокислота является предшественником в биосинтезе гистамина, способствует росту и восстановлению тканей. Гистидин – составная часть многих витаминных комплексов; он используется при лечении глазных заболеваний, ревматоидных артритов, аллергий, язв и анемии [14].

В литературе отсутствуют данные по плотности и теплоемкости системы L-гистидин – водный фосфатный буфер (рН 7.4). Задачей настоящего исследования является использование методов денсиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии для выявления особенностей межмолекулярных взаимодействий His в водном буферном растворе (рН 7.4) в широком интервале температур и концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали L-гистидин (Sigma-Aldrich, Japan, CAS 63-91-2). Содержание основного вещества составляло >99%. Аминокислоту су-

Таблица 1. Плотность (ρ) водных буферных растворов L-гистидина при разных концентрациях и температурах

m , моль кг^{-1}	288.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
	ρ^a , кг м^{-3}				
0	1029.289	1026.562	1024.859	1023.023	1021.012
0.0022	1029.406	1026.674	1024.969	1023.129	1021.115
0.0071	1029.658	1026.922	1025.209	1023.357	1021.329
0.0104	1029.810	1027.064	1025.339	1023.489	1021.462
0.0125	1029.890	1027.141	1025.424	1023.565	1021.539
0.0177	1030.096	1027.332	1025.604	1023.749	1021.726
0.0198	1030.153	1027.409	1025.676	1023.807	1021.794
0.0219	1030.231	1027.486	1025.739	1023.878	1021.854
0.0249	1030.331	1027.582	1025.830	1023.977	1021.934
0.0320	1030.570	1027.817	1026.054	1024.185	1022.140
0.0364	1030.705	1027.946	1026.192	1024.295	1022.254

^a Погрешность экспериментальных значений $\rho \pm 3 \times 10^{-3} \text{ кг м}^{-3}$

шили в вакуумном шкафу при 343 К в течение 48 ч непосредственно перед использованием. Исследования проводили в водных буферных растворах (рН 7.4), содержащих NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 , что приближает среду к условиям реальных биологических систем. Значения рН растворов фиксировали цифровым рН-метром Mettler Toledo, модель Five-Easy. Все растворы приготовлены весовым методом, используя весы Sartorius-ME215S (с точностью взвешивания $1 \times 10^{-5} \text{ г}$). Концентрацию аминокислоты варьировали в пределах (0.00215–0.03648) моль·кг⁻¹.

Измерения плотности исследуемых растворов выполнены на цифровом вибрационном денсиметре DMA-5000M (Anton Paar, Австрия) при температурах (288.15, 298.15, 303.15, 308.15 и 313.15) К. Два встроенных платиновых термометра Pt100 в сочетании с элементами Пельтье обеспечивали термостатирование образца внутри ячейки с погрешностью $5 \times 10^{-3} \text{ К}$. Стандартная погрешность измерения плотности исследуемых растворов не превышала $0.00001 \text{ г·см}^{-3}$.

Для измерения удельной теплоемкости (C_p) системы His-буфер использовали дифференциальный сканирующий микрокалориметр SCAL-1 ("Биоприбор", Пущино, Россия). Интегральная чувствительность детектора калориметра составляет 33.218 нВт/мВ, калибровочная мощность – 25 мкВт, скорость сканирования – 1 К/мин, постоянная времени – 20 с. Прибор, детальное описание которого приведено в [15], был протестирован по теплоемкости водных растворов хлорида натрия, рекомендованного в качестве стандарта для сканирующей калориметрии растворов [16]. Стандартная погрешность измерения удельной теплоемкости исследованных растворов находилась в пределах $\pm 7 \times 10^{-3} \text{ Дж К}^{-1} \text{ г}^{-1}$. Измерения

удельной теплоемкости исследуемых растворов выполнены при температурах (288.15, 298.15, 303.15, 308.15 и 313.15) К.

Полученные экспериментальные данные по плотности (ρ) и удельной теплоемкости (C_p) исследуемых растворов приведены в табл. 1 и 2. Как видно из таблиц, значения ρ уменьшаются с температурой и возрастают с концентрацией аминокислоты, в то время как температурные и концентрационные изменения значений C_p проявляют возрастающие тенденции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гистидин является основной аминокислотой с гетероциклической полярной боковой цепью. В зависимости от рН среды His находится в различных ионных состояниях и может образовывать три разных протонированных комплекса [17, 18]. Для определения долевого распределения разных форм аминокислоты в зависимости от рН среды была использована компьютерная программа RRSU [19], в основу которой заложен модифицированный метод Бринкли. Как видно из полученной нами диаграммы (рис. 1), в условиях выбранной буферной среды (рН 7.4) His находится преимущественно в цвиттерионной форме ($[\text{HL}]^\pm$), при этом вероятность наличия его катионной формы ($[\text{H}_2\text{L}]^+$) составляет менее 5%.

Объемные свойства растворов

Кажущийся молярный объем His (${}^\circ V$) вычислен по уравнению на основе экспериментальных данных по плотности:

$${}^\circ V = 1000(\rho_0 - \rho)/(\rho\rho_0 m) + M/\rho, \quad (1)$$

Таблица 2. Удельная теплоемкость (C_p) водных буферных растворов L-гистидина при разных концентрациях и температурах

m , моль кг ⁻¹	288.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
	C_p^a , Дж К ⁻¹ г ⁻¹				
0	4.0160	4.0220	4.0260	4.0300	4.0350
0.0022	4.0147	4.0219	4.0257	4.0303	4.0357
0.0071	4.0198	4.0265	4.0307	4.0359	4.0424
0.0104	4.0294	4.0389	4.0424	4.0478	4.0528
0.0125	4.0371	4.0492	4.0528	4.0591	4.0639
0.0198	4.0683	4.0806	4.08675	4.0916	4.0958
0.0218	4.0773	4.0901	4.0949	4.0998	4.1046
0.0249	4.0899	4.1014	4.1086	4.1107	4.1164
0.0320	4.1214	4.1294	4.1322	4.1362	4.1386
0.0364	4.1322	4.1409	4.1441	4.1484	4.1513

^a Погрешность экспериментальных значений $C_p \pm (0.002C_p)$ Дж К⁻¹ г⁻¹

где ρ_0 и ρ – плотности растворителя и раствора (г·см⁻³), m – моляльная концентрация His (моль·кг⁻¹), M – его молекулярная масса. Растворителем в бинарных водных растворах (His–буфер) является фосфатный буферный раствор. На рис. 2 представлены зависимости кажущихся молярных объемов аминокислоты от ее концентрации при разных температурах.

Концентрационные зависимости $\varphi V = f(m)$ для His в воде описываются линейной функцией [1, 20, 21], а в буферном растворе хорошо аппроксимируются полиномом второй степени:

$$\varphi V = \varphi V^\circ + B_1 m + B_2 m^2, \quad (2)$$

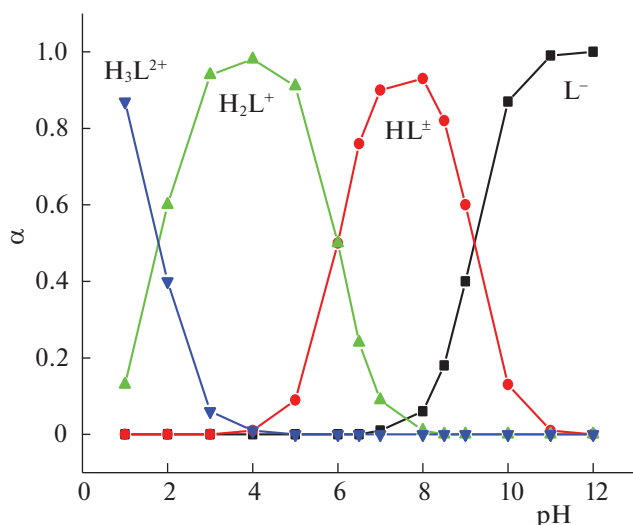


Рис. 1. Долевое распределение ионных форм L-гистидина в зависимости от pH раствора.

где φV° – предельное значение кажущегося молярного объема, равное парциальному молярному объему при бесконечном разбавлении, B_1, B_2 – постоянные коэффициенты. Получены положительные значения φV° (табл. 3). Для сравнения там же приведены данные для водного раствора L-гистидина [20]. Как видно из табл. 3, значения φV° для His в воде и буферном растворе увеличиваются с ростом температуры, что согласуется с данными для других аминокислот в водных растворах [1, 2, 15, 20–22].

Значения парциального молярного объема His в воде меньше, чем в водном буферном растворе. Это свидетельствует о том, что в присутствии буфера усиливаются взаимодействия между растворенной аминокислотой и растворителем, в каче-

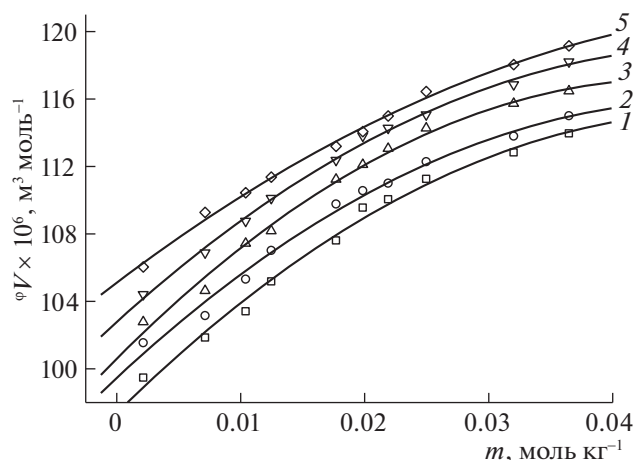


Рис. 2. Концентрационные зависимости кажущихся молярных объемов L-гистидина (φV) в водном буферном растворе при температурах: 1 – 288.15 К, 2 – 298.15 К, 3 – 303.15 К, 4 – 308.15 К, 5 – 313.15 К.

Таблица 3. Предельные кажущиеся молярные объемы (${}^{\circ}V^{\circ}$) L-гистидина (His) и значения его производной по температуре $(\partial^{\circ}V^{\circ}/\partial T)_p$ в водном буферном растворе и воде при разных температурах

T, К	His–буфер		His–вода	
	${}^{\circ}V^{\circ} \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$	$(\partial^{\circ}V^{\circ}/\partial T)_p \times 10^6 [35], \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$	${}^{\circ}V^{\circ} \times 10^6 [35], \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$	$(\partial^{\circ}V^{\circ}/\partial T)_p \times 10^{6*}, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$
288.15	97.36 ± 0.41	0.109 ± 0.096	—	—
298.15	99.46 ± 0.39	0.268 ± 0.090	98.26 ± 0.10	0.266 ± 0.091
303.15	100.60 ± 0.32	0.349 ± 0.102	99.53 ± 0.12	0.271 ± 0.068
308.15	102.77 ± 0.24	0.427 ± 0.103	100.93 ± 0.14	0.275 ± 0.042
313.15	105.10 ± 0.23	0.508 ± 0.106	102.32 ± 0.14	0.280 ± 0.043

* $(\partial^{\circ}V^{\circ}/\partial T)_p$ вычислено по уравнению: $(\partial^{\circ}V^{\circ}/\partial T)_p = \beta + 2T\gamma$, где β, γ – константы из (4).

стве которого выступает фосфатный буферный раствор. Изменения парциального молярного объема ($\Delta_{\text{tr}}V_{\phi}^{\circ}$) при переносе His из воды в буферный раствор вычислены по соотношению:

$$\Delta_{\text{tr}}V_{\phi}^{\circ} = {}^{\circ}V^{\circ}(\text{His–буфер}) - {}^{\circ}V^{\circ}(\text{His–вода}). \quad (3)$$

Полученные положительные значения $\Delta_{\text{tr}}V_{\phi}^{\circ}$ проявляют тенденцию к увеличению с повышением температуры (от 1.2 до 2.79 см³·моль⁻¹). Растворение His в воде сопровождается процессами ионизации его карбоксильной и аминогрупп, а также протонированием имидазольного кольца в боковой цепи молекулы и гидратацией его неполярных фрагментов. Добавление His в фосфатный буферный раствор, содержащий ионы Na⁺, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, приводит к усилению электростатических и гидрофобных взаимодействий. Ионы электролита электростатически взаимодействуют с NH₃⁺- и COO⁻-группами цвиттерионов аминокислоты. Кроме того, заряженное имидазольное кольцо, хотя и присутствующее в небольшом доле количестве в буфере, может координировать указанные ионы. Также диполи молекул воды попадают под воздействие электростатических сил вблизи катионов, анионов и цвиттерионов. Положительные значения $\Delta_{\text{tr}}V_{\phi}^{\circ}$ отражают, прежде всего, взаимодействия электролита буфера с зарядными центрами аминокислоты, приводя к понижению их электрострикционных эффектов и гидрофобной гидратации. Эти взаимодействия в буферном растворе дополнительно усиливают слабо выраженную структурно-укрепляющую тенденцию His в воде. Подобное поведение наблюдается и для других аминокислот с полярными боковыми радикалами в водных растворах, содержащих хлориды и нитраты калия, ацетаты, пропионаты и бутираты натрия и др. [10, 11].

Величины $\Delta_{\text{tr}}V_{\phi}^{\circ}$ чувствительны к сольватационным эффектам, и в соответствии с моделью

Гэрни о перекрывания гидратных сфер [23], увеличение объема ($\Delta_{\text{tr}}V_{\phi}^{\circ} > 0$) происходит, если взаимодействия обусловлены электростатическими силами, водородными связями и др. Понижение объема ($\Delta_{\text{tr}}V_{\phi}^{\circ} < 0$) имеет место в случае участия во взаимодействии неполярных групп (гидрофобные силы) [23–27]. Полученные положительные изменения объема $\Delta_{\text{tr}}V_{\phi}^{\circ}$ свидетельствуют о том, что в системе His–буфер электростатические взаимодействия и образование водородных связей доминируют над ион-гидрофобными взаимодействиями (между ионами/цвиттерионами и неполярными группами аминокислоты) в условиях существующей конкуренции различных типов молекулярных взаимодействий в исследуемых растворах.

Температурная зависимость парциальных молярных объемов ${}^{\circ}V^{\circ}$ L-гистидина в буфере описывается уравнением:

$${}^{\circ}V^{\circ} = \alpha + \beta T + \gamma T^2, \quad (4)$$

где α, β и γ – константы, T – температура. Парциальные молярные объемы аминокислоты увеличиваются с температурой, и, кроме того, полученные кривые вогнуты вниз как для водных, так и буферных растворов. Такое поведение типично для водных растворов электролитов или гидрофильных неэлектролитов [28]. В табл. 3 приведены рассчитанные первые производные $(\partial^{\circ}V^{\circ}/\partial T)_p$, положительные значения которых указывают на высвобождение электрострикционно сжатой воды из гидратных сфер аминокислоты в процессе растворения в буфере, что сопровождается увеличением объема системы. Показано, что величины $(\partial^{\circ}V^{\circ}/\partial T)_p$ увеличиваются с температурой в случае системы His–буфер, тогда как для водного раствора аминокислоты их значения меняются не столь значительно.

На основе использования уравнения Хеплера [28]:

$$(\partial C_p^{\circ}/\partial P)_T = -T(\partial^2 {}^{\circ}V^{\circ}/\partial T^2)_p \quad (5)$$

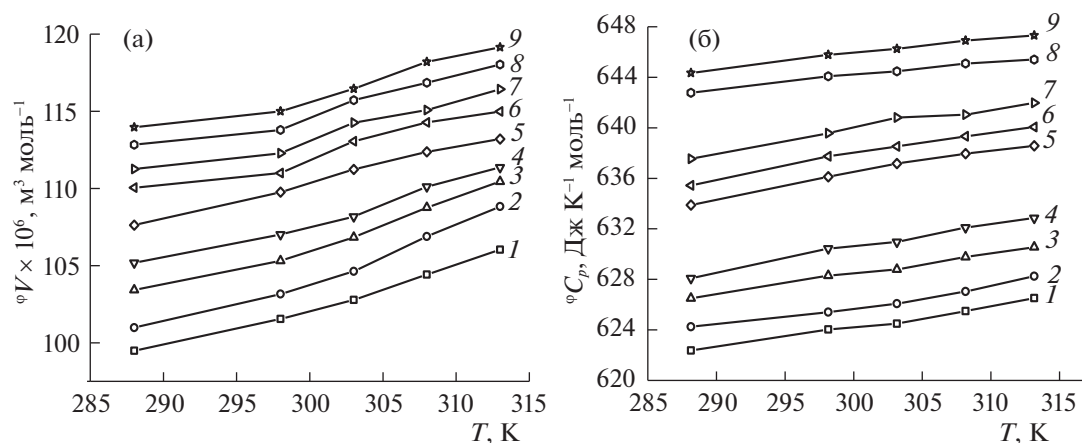


Рис. 3. Температурные зависимости кажущихся молярных объемов ϕV (а) и теплоемкостей ϕC_p (б) L-гистидина в водном буферном растворе при разных концентрациях: 1 – 0.0022 m , 2 – 0.0071 m , 3 – 0.0104 m , 4 – 0.0125 m , 5 – 0.0198 m , 6 – 0.0219 m , 7 – 0.0249 m , 8 – 0.0320 m , 9 – 0.0365 m .

можно судить о воздействии аминокислоты на структуру растворителя. Полученные положительные значения второй производной $(\partial^2 \phi V^\circ / \partial T^2)_p$ для His как в воде (0.00097 $\text{см}^6 \text{моль}^{-2} \text{K}^{-2}$), так и в буферном растворе (0.0160 $\text{см}^6 \text{моль}^{-2} \text{K}^{-2}$) свидетельствуют о структурно-образующей способности растворенного вещества.

Температурные зависимости кажущихся молярных объемов $\phi V(T)$ His в буферном растворе приведены на рис. 3а. Наблюдается монотонная последовательность в расположении изоконцентрационных кривых $\phi V(T)$ с ростом концентрации аминокислоты, что указывает на отсутствие процессов образования комплексов между His и компонентами буферного растворителя.

Теплоемкостные свойства растворов

Для определения кажущейся молярной теплоемкости растворенного вещества (ϕC_p) в буферном растворе было использовано уравнение:

$$\phi C_p = M C_p + 1000(C_p - C_p^\circ)/m, \quad (6)$$

где C_p и C_p° – удельные теплоемкости, соответственно, раствора и растворителя ($\text{Дж K}^{-1} \text{г}^{-1}$), m – молярная концентрация растворенного вещества ($\text{моль}\cdot\text{кг}^{-1}$), M – молярная масса растворенного вещества His (г моль^{-1}). Как известно [29, 30], теплоемкость растворов чувствительна к особенностям взаимодействия между компонентами растворов. В случае отсутствия изменений во взаимодействиях растворенное вещество – растворитель и растворенное вещество – растворенное вещество концентриционные зависимости теплоемкостных свойств раствора будут носить линейный характер. Полученные концентрационные зависимости кажущихся молярных

теплоемкостей ϕC_p His в буферном растворе, представленные на рис. 4, аппроксимируются полиномом третьей степени во всем изученном диапазоне параметров (m, T):

$$\phi C_p(m) = \phi C_p^\circ + A_1 m + A_2 m^2 + A_3 m^3. \quad (7)$$

Здесь ϕC_p° – предельное значение кажущейся молярной теплоемкости, равное парциальной молярной теплоемкости при бесконечном разбавлении, A_1, A_2 и A_3 – постоянные коэффициенты. Значения ϕC_p° положительны и увеличиваются с ростом температуры от 288.15 до 313.15 K (табл. 4). Подобная тенденция наблюдается и в случае водных растворов L-гистидина (табл. 4), хотя отсутствие солей ($\text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{Na}_2\text{HPO}_4$) в воде может понижать электростатическую составляющую межчастичных взаимодействий, что приводит к меньшим положительным значениям ϕC_p° в воде по сравнению с буферным раствором.

Обычно возрастание значений кажущейся молярной теплоемкости растворенного вещества 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 [30–32]. По-видимому, в случае растворения His в водном буферном растворе можно говорить о преобладающем вкладе эффекта дегидратации молекул в общую теплоемкость раствора.

Парциальная молярная теплоемкость переноса His из воды в буферный раствор ($\Delta_{tr} C_p^\circ$) определена по соотношению:

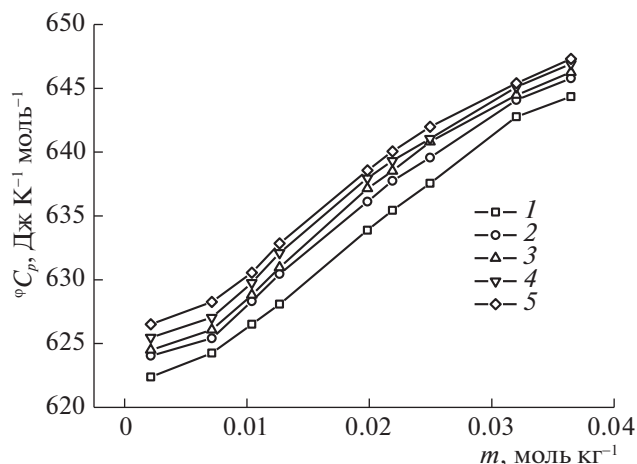


Рис. 4. Концентрационные зависимости кажущихся молярных теплоемкостей L-гистидина (ϕC_p^o) в водном буферном растворе при температурах: 1 – 288.15 К, 2 – 298.15 К, 3 – 303.15 К, 4 – 308.15 К, 5 – 313.15 К.

$$\Delta_{tr}C_p^o = \phi C_p^o(\text{His-буфер}) - \phi C_p^o(\text{His-вода}). \quad (8)$$

Полученные большие положительные значения $\Delta_{tr}C_p^o$ можно отнести, прежде всего, на счет изменения в сольватации ионных и гидрофильных групп аминокислоты и компонентов буфера. Такие величины $\Delta_{tr}C_p^o$ обычно указывают на то, что водные буферные растворы His более структурированы, чем растворы аминокислоты в чистой воде [26, 30, 33, 34]. Согласно подходу Гэрни [23, 35, 36], гидратация His приводит к потере некоторых степеней свободы, что дает отрицательный вклад в $\Delta_{tr}C_p^o$ [37]. Взаимодействие His с компонентами буфера через перекрывание гидратных сфер молекул сопровождается их дегидратацией, которая вносит положительный вклад в $\Delta_{tr}C_p^o$ [35,

38]. В величине $\Delta_{tr}C_p^o$ также находит отражение положительный вклад, обусловленный ион-гидрофильными взаимодействиями цвиттерионных центров ($\text{COO}^-/\text{NH}_3^+$) His с ионами буферного раствора через перекрывание их гидратных сфер, а также отрицательный вклад, связанный с ион-гидрофобными силами, действующими между ионами и аполярными фрагментами молекулы аминокислоты [24, 29, 38]. Таким образом, мы можем предположить, что вклады от ион-цвиттерионных/гидрофильных взаимодействий в $\Delta_{tr}C_p^o$ доминируют над другими типами взаимодействий в буферном растворе His.

Температурные зависимости предельной кажущейся молярной теплоемкости (ϕC_p^o) His в воде и буферном растворе описываются полиномами второй степени (коэффициент корреляции $R = 0.9987$):

$$\phi C_p^o(T) = a + b_1T + b_2T^2, \quad (9)$$

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. 4. На рис. 3б представлены температурные зависимости кажущихся молярных теплоемкостей $\phi C_p^o(T)$ His в буферном растворе при разных концентрациях. Показано, что нарушения в порядке расположения изоконцентрат не наблюдаются, значения ϕC_p^o возрастают как с ростом температуры, так и с увеличением концентрации аминокислоты в растворе.

Таким образом, методами денсиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии получены экспериментальные значения плотности и удельной теплоемкости буферных растворов, содержащих L-гистидин, в интервале концентраций от 0.00215 до 0.03648 моль·кг⁻¹ и температур (288.15–313.15) К. Определены кажущиеся и пар-

Таблица 4. Предельные кажущиеся молярные теплоемкости (ϕC_p^o) L-гистидина (His) и значения его производной по температуре $(\partial \phi C_p^o / \partial T)_p$ в водном буферном растворе и воде при разных температурах

T, К	His-буфер		His-вода	
	ϕC_p^o , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$(\partial \phi C_p^o / \partial T)_p$, Дж К ⁻² моль ⁻¹	ϕC_p^o [45], Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$(\partial \phi C_p^o / \partial T)_p$, Дж К ⁻² моль ⁻¹
288.15	621.58 ± 0.50	0.2004 ± 0.036	212.20 ± 0.09	2.3301 ± 0.006
298.15	623.31 ± 0.61	0.1522 ± 0.045	232.90 ± 0.08	1.9324 ± 0.008
303.15	623.96 ± 0.53	0.1281 ± 0.046	–	–
308.15	624.74 ± 0.60	0.1040 ± 0.046	–	–
313.15	625.03 ± 0.50	0.0799 ± 0.051	258.10 ± 0.10	1.3360 ± 0.010
328.15	–	–	273.21 ± 0.10	0.7396 ± 0.015

$(\partial \phi C_p^o / \partial T)_p$ вычислено по уравнению: $(\partial \phi C_p^o / \partial T)_p = b_1 + 2Tb_2$, где b_1 , b_2 – константы из (9).

циальные молярные свойства (${}^{\circ}V_{\text{His}}$, ${}^{\circ}C_p$) L-гистидина, а также предельные кажущиеся молярные свойства его переноса из воды в буферный раствор. Наблюдаемые положительные значения свойств переноса ($\Delta_{\text{tr}}V_{\text{f}}^{\circ}$, $\Delta_{\text{tr}}C_p^{\circ}$) His из воды в буфер при всех изученных температурах являются результатом, прежде всего, эффектов гидратации и взаимодействия между гидратированными молекулами и ионами, соответственно, L-гистидина и электролитов буферного раствора через электростатические силы и образование водородных связей.

Определены параметры ($\partial^{\circ}C_p^{\circ}/\partial T$)_p, ($\partial^{\circ}V^{\circ}/\partial T$)_p и ($\partial^{2\circ}V^{\circ}/\partial T^2$)_p для His в буферном растворе и воде. Выявленная тенденция в изменении значений ($\partial^{\circ}V^{\circ}/\partial T$)_p и ($\partial^{2\circ}V^{\circ}/\partial T^2$)_p при разных температурах показывает, что L-гистидин способствует укреплению структуры раствора. Показано, что по сравнению с водным раствором, структурно-образующие эффекты His усиливаются в водном буферном растворе.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yasuda Y., Tochio N., Sakurai M., Nitta K. // J. Chem. Eng. Data. 1998. V. 43. P. 205.
2. Kumar D., Lomesh S.K., Nathan V. // J. Mol. Liq. 2017. V. 247. P. 75.
3. Privalov P.L. // J. Solution Chem. 2015. V. 44. P. 1141.
4. Akhtar Y., Ibrahim S.F. // Arabian J. Chem. 2011. V. 4. P. 487.
5. Banipal T.S., Kaur N., Banipal P.K. // J. Chem. Thermodynamics. 2015. V. 82. P. 12.
6. Nain A.K., Pal R., Sharma R.K. // J. Mol. Liq. 2012. V. 165. P. 154.
7. Kumar H., Singla M., Jindal R. // J. Chem. Thermodynamic. 2014. V. 70. P. 190.
8. Taha M., Lee M.-J. // J. Chem. Thermodynamic. 2009. V. 41. P. 705.
9. Jardine J.J., Call T.G., Patterson B.A., Origlia-Luster M.L., Woolley E.M. // J. Chem. Thermodynamics. 2001. V. 33. P. 1419.
10. Riyazuddeen, Altamash T. // Thermochemica Acta. 2010. V. 501. P. 72.
11. Banipal T.S., Singh K., Banipal P.K. // J. Solution Chem. 2007. V. 36. P. 1635.
12. Hansena A.L., Kaya L.E. // PNAS. 2014. P. E1705. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1400577111
13. Oya-Ohta Y., Ochi T., Komoda Y., Yamamoto K. // Mutation Research. 1995. V. 326. P. 99.
14. Чернова П.К., Варыгина О.В., Березкина Н.С. // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15. № 4. С. 15.
15. Tyunina E. Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N. // J. Solution Chem. 2017. V. 46. P. 249.
16. Clarke E.C.W., Glew D.N. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. P. 490.
17. Miao Y., Cross T.A., Fu R. // J. Magnetic Resonance. 2014. V. 245. P. 105.
18. Bretti C., Cigala R.M., Giuffrè O., Lando G., Sammartano S. // Fluid Phase Equilibr. 2018. V. 459. P. 51.
19. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. 112 с.
20. Sawheney N., Kumar M., Sharma A.K., Sharma M. // J. Chem. Thermodynamics. 2017. V. 115. P. 156.
21. Stefaniu A., Iulian O. // J. Solution Chem. 2013. V. 42. P. 2384.
22. Badeline V.G., Tyunina E. Yu., Mezhevoi I.N., Tarasova G.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. P. 2229.
23. Gurney R.W. Ionic processes in solution. New York: McGraw Hill, 1953.
24. Franks F. Water: A comprehensive treatise, vol. 3. New York: Plenum Press, 1973.
25. Kumar H., Kaur K. // J. Chem. Thermodynamics. 2012. V. 5. P. 86.
26. Terekhova I.V., Kulikov O.V. // Mendeleev Comm. 2002. V. 3. P. 1.
27. Lepori L., Gianni P. // J. Solution Chem. 2000. V. 29. P. 405.
28. Hepler L.G. // Can. J. Chem. 1969. V. 47. P. 4613.
29. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа. 1982.
30. Латышева В.А. // Успехи химии. 1973. Т. XLII. С. 1757.
31. Marriott R.A. Thermodynamic investigations of some aqueous solutions through calorimetry and densimetry: University of Lethbridge Theses, Faculty of Arts and Science, 1999. P. 1–237. University of Lethbridge Research Repository, OPUS, No. MQ49132 (<https://hdl.handle.net/10133/91>)
32. Тюнина Е.Ю. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 373.
33. Bhuiyan M.M.H., Hakin A.W., Liu J.L. // J. Solution Chem. 2010. V. 39. P. 877.
34. Madan B., Sharp K.A. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 2256.
35. Banipal P.K., Banipal T.S., Ahluwalia J.C., Lark B.S. // J. Chem. Thermodynamics. 2002. V. 34. P. 1825.
36. Jasra R.V., Ahluwalia J.C. // J. Solution Chem. 1982. V. 11. P. 325.
37. Madan B., Sharp K.A. // Biophys. J. 2001. V. 81. P. 1881.
38. Lark B.S., Patyar P., Banipal T.S., Kishore N. // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. P. 553.