

УДК 541.49:546.56

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ ГЛИЦИЛ-АЛАНИНА И ГЛИЦИЛ-ГИСТИДИНА

© 2022 г. С. Н. Гридчин^{a,*}

^a Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: sergei_gridchin@mail.ru

Поступила в редакцию 12.10.2021 г.

После доработки 12.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Потенциометрическим методом определены константы ступенчатой диссоциации глицил-L- α -аланина и глицил-L-гистидина (HL^{\pm}) при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 (KNO_3). Прямым калориметрическим методом измерены тепловые эффекты реакций диссоциации дипептидов. При совместном использовании результатов термодинамических и потенциометрических исследований, выполненных при идентичных экспериментальных условиях, рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ($\text{p}K^{\circ}$, $\Delta_{\text{dis}}G^{\circ}$, $\Delta_{\text{dis}}H^{\circ}$, $\Delta_{\text{dis}}S^{\circ}$) протолитических равновесий HL^{\pm} . Результаты сопоставлены с соответствующими данными по родственным соединениям.

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

DOI: 10.31857/S0044453722040100

Ранее в нашей лаборатории были исследованы равновесия кислотно-основного взаимодействия в водных растворах некоторых дипептидов глицилового ряда (глицил-глицина [1], глицил-L-аспарагина [2], глицил- γ -аминомасляной кислоты [2], глицил- β -аланина [3], глицил-D,L-лейцина [4], глицил-D,L-валина [5], глицил-D,L-серина [5], глицил-D,L-треонина [5], глицил-L-аспарагиновой [6] и глицил-L-глутаминовой кислот [7]), проанализировано влияние ионной силы раствора на реализацию исследованных процессов и определены стандартные термодинамические характеристики соответствующих реакций. В настоящей работе объекты исследования – глицил-L- α -аланин и глицил-L-гистидин (HL^{\pm}). Тепловые эффекты реакций диссоциации указанных дипептидов определялись рядом авторов [8–13]. Результаты этих работ (табл. 1) существенно различаются, их анализ не позволяет установить наиболее надежные значения. Опубликованные величины констант диссоциации глицил-L- α -аланина [14–26] и глицил-L-гистидина [27–35] также нуждаются в уточнении (рис. 1). Кроме того, в литературе отсутствует достоверная информация о концентрационной зависимости термодинамических параметров ($\text{p}K$, $\Delta_{\text{dis}}G$, $\Delta_{\text{dis}}H$, $\Delta_{\text{dis}}S$) соответствующих реакций. Все исследования выполнены при низких значениях ионной силы. Влияние ионной силы на протолитические равновесия глицил-L- α -аланина и глицил-L-ги-

стидина не рассматривалось. В то же время эта информация имеет первостепенное значение для описания равновесий в растворах соединений с пространственным разделением зарядовых центров (амино- и карбоксилатных групп), поскольку большинство существующих схем теоретической оценки влияния концентрационных условий на изменение термодинамических характеристик реакций основано на моделях электростатических взаимодействий в предположении геометрически правильной сферической или эллипсоидальной формы заряженных частиц, и приемлемые по точности результаты могут быть получены лишь после определения индивидуальных для каждой конкретной системы эмпирических параметров экстраполяционных уравнений, определение которых, в свою очередь, требует предварительного экспериментального исследования соответствующих равновесий в широком интервале значений ионной силы раствора. Поэтому цель настоящей работы – исследование процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах глицил-L- α -аланина и глицил-L-гистидина при нескольких значениях ионной силы и определение значений стандартных термодинамических характеристик соответствующих реакций.

Таблица 1. Литературные данные по тепловым эффектам реакций диссоциации ($\Delta_{\text{dis}}H$, кДж/моль) глицил-L-аланина и глицил-L-гистидина при 298.15 К

I (электролит)	Глицил-L-аланин		Глицил-L-гистидин		
	$\Delta_{\text{dis}}H(\text{HL}^{\pm})$	$-\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^+)$	$\Delta_{\text{dis}}H(\text{HL}^{\pm})$	$\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^+)$	$\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_3\text{L}^{2+})$
0.0	45.06 [8]	2.05 [8]	–	–	–
0.1 (KNO ₃)	46.4 [9]	2.4 [9]	40.5 [12]	32.0 [12]	0 [12]
0.2 (KCl)	45.4 [10]	–1.7 [10]	–	–	–
0.5 (KNO ₃)	47.38 [11]	2.95 [11]	47.1 [13]	34.5 [13]	7.2 [13]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Протолитические равновесия в растворах глицил-L-α-аланина и глицил-L-гистидина исследовали методом потенциометрического титрования при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.5, 1.0 и 1.5 моль/л. В качестве “фонового” электролита использовали нитрат калия. Точный объем раствора дипептида помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Начальная концентрация дипептида варьировалась в интервале 4×10^{-3} – 8×10^{-3} моль/л. Титрование

проводили стандартными растворами гидроксида калия и азотной кислоты, содержащими “фоновый” электролит, чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления. Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром Р-363/3. В качестве нуль-инструмента использовали рН-метр-милливольтметр рН-340. Точность измерения потенциала составляла ± 0.1 мВ. Температуру потенциометрической ячейки и электродов поддерживали с точностью ± 0.05 К. Перед снятием каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали по стандартным растворам HNO₃ и KOH, содержащими “фоновый” электролит для создания необходимой ионной силы.

Калориметрические измерения проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры КМТ-14 и автоматической записью изменения температуры во времени. Работу калориметра проверяли по теплоте растворения хлорида калия в воде. Полученное значение $\Delta_{\text{sol}}H(\text{KCl}, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}) = 17.24 \pm 0.12$ кДж/моль хорошо согласуется с наиболее надежными литературными данными [36, 37], что свидетельствует об отсутствии заметных систематических ошибок в работе калориметра. При 298.15 К измеряли теплоты взаимодействия растворов HNO₃ (0.9484 моль/л) с 0.008–0.0164 М растворами дипептидов. Теплоты протонирования измеряли при 298.15 К и $I = 0.1, 0.5, 1.0, 1.5$ (KNO₃) в областях рН 3.8 → 2.7, 8.9 → 7.8 для глицил-L-аланина и 3.6 → 2.6, 7.2 → 6.3, 9.2 → 8.6 для глицил-L-гистидина. Для внесения необходимых поправок определяли также теплоты разведения растворов азотной кислоты в растворе “фонового” электролита при соответствующих значениях температуры и ионной силы.

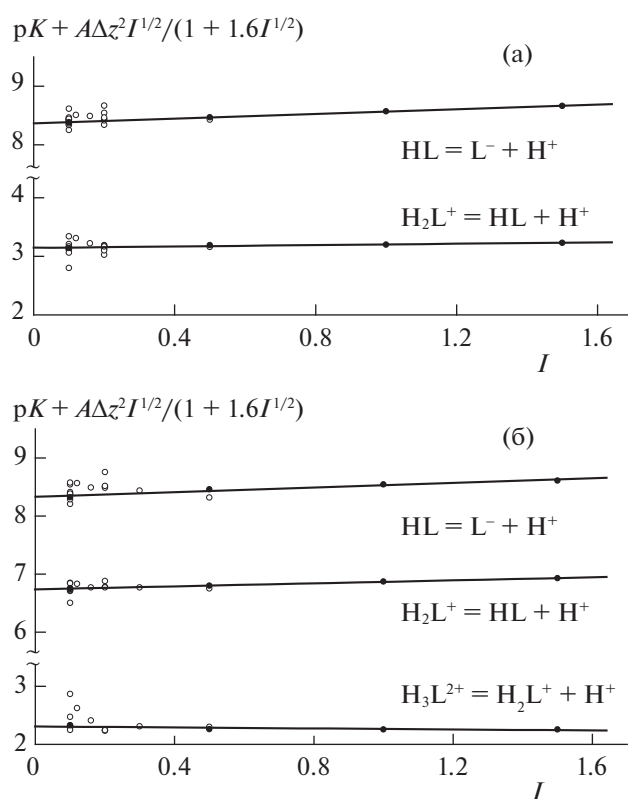


Рис. 1. Влияние ионной силы на константы ступенчатой диссоциации глицил-L-аланина (а) и глицил-L-гистидина (б) при 298.15 К (белые символы – литературные данные, черные – результаты настоящей работы).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обработку потенциометрических данных осуществляли по программе РНМЕТР, предназна-

Таблица 2. Величины pK ступенчатой диссоциации дипептидов при 298.15 К

Процесс	$I = 0.1$	$I = 0.5$	$I = 1.0$	$I = 1.5$
глицил-L-аланин				
$H_2L^+ = H^+ + HL^\pm$	3.14 ± 0.03	3.19 ± 0.03	3.20 ± 0.03	3.23 ± 0.03
$HL^\pm = H^+ + L^-$	8.17 ± 0.04	8.13 ± 0.04	8.18 ± 0.03	8.24 ± 0.04
глицил-L-гистидин				
$H_3L^{2+} = H^+ + H_2L^+$	2.54 ± 0.04	2.60 ± 0.04	2.65 ± 0.04	2.68 ± 0.04
$H_2L^+ = H^+ + HL^\pm$	6.75 ± 0.03	6.80 ± 0.03	6.87 ± 0.04	6.93 ± 0.04
$HL^\pm = H^+ + L^-$	8.11 ± 0.04	8.12 ± 0.04	8.15 ± 0.04	8.19 ± 0.04

ченной для расчета констант равновесия с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [38]. В основу работы программы положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений констант с использованием модифицированного алгоритма Хука–Дживса [39]. Критериальная функция имеет вид:

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

где $[H^+]_{j,\text{эксп}}$, $[H^+]_{j,\text{расч}}$ – равновесные концентрации ионов H^+ , измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях констант равновесия. Расчет равновесных концентраций осуществляли по методу Бринкли [40]. Величины констант диссоциации исследуемых дипептидов, найденные при 298.15 К и $I = 0.1, 0.5, 1.0$ и 1.5 (KNO_3), представлены в табл. 2.

Из диаграммы протолитических равновесий в растворах исследуемых соединений (рис. 2) видно, что тепловые эффекты реакций диссоциации ($\Delta_{\text{dis}}H$) дипептидов по первой и последней ступеням могут быть найдены как разности теплот смешения ($\Delta_{\text{mix}}H$) и разведения ($\Delta_{\text{dil}}H$) соответствующих реакций протонирования ($\Delta_{\text{prot}}H$):



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{dis}}H(H_XL^{X-1}) &= -\Delta_{\text{prot}}H(H_{X-1}L^{X-2}) = \\ &= -(\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H)C/\Delta[H_XL^{X-1}], \end{aligned} \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H$ – тепловой эффект смешения раствора HNO_3 с раствором дипептида в присутствии “фонового” электролита в соответствующей области pH; $\Delta_{\text{dil}}H$ – тепловой эффект разведения раствора HNO_3 в “фоновом” электролите при том же значении ионной силы; C – аналитическая концентрация азотной кислоты с учетом разведения до объема калориметрической жидкости; $\Delta[H_XL^{X-1}]$ – изменение равновесных концентраций соответствующих частиц в ходе калориметрического опыта (H_2L^+ , HL^\pm для глицил-L- α -аланина и H_3L^{2+} , HL^\pm для глицил-L-гистидина).

При взаимодействии растворов азотной кислоты и глицил-L-гистидина в области pH 7.2 \rightarrow 6.3 имеют место следующие равновесия:

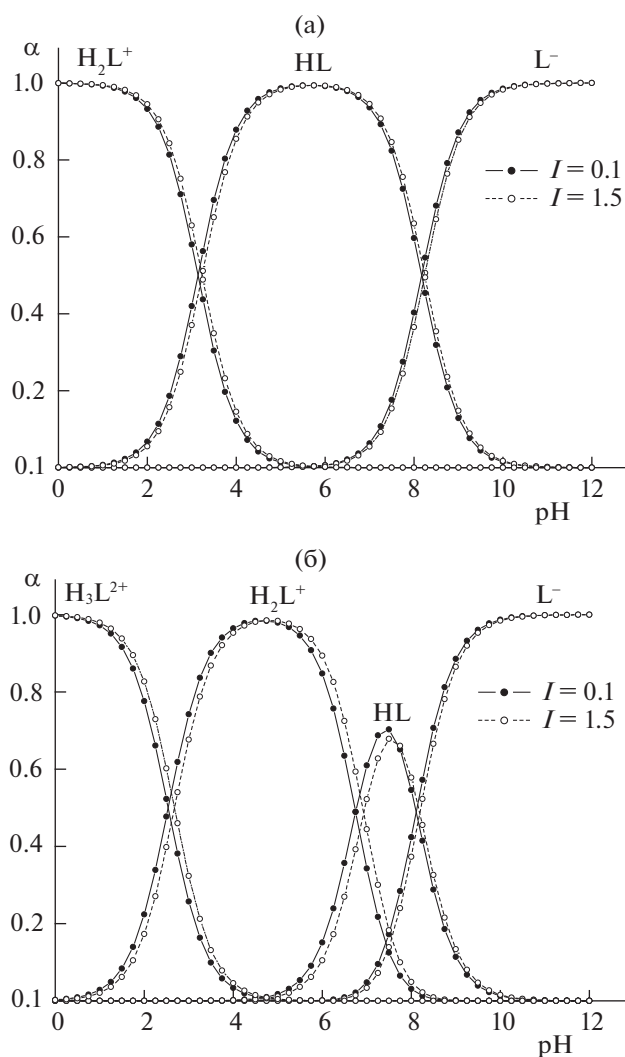
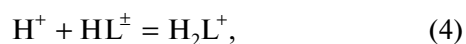


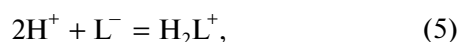
Рис. 2. Диаграммы протолитических равновесий в растворах глицил-L-аланина (а) и глицил-L-гистидина (б) при 298.15 К, $I = 0.1$ и 1.5 (KNO_3).

Таблица 3. Тепловые эффекты реакций ступенчатой диссоциации глицил-L-аланина и глицил-L-гистидина при 298.15 К

Процесс	$\Delta_{\text{dis}}H$, кДж/моль			
	$I = 0.1$	$I = 0.5$	$I = 1.0$	$I = 1.5$
глицил-L-аланин				
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}^\pm$	-2.09 ± 0.11	-1.70 ± 0.12	-1.56 ± 0.12	-1.12 ± 0.13
$\text{HL}^\pm = \text{H}^+ + \text{L}^-$	45.28 ± 0.17	46.36 ± 0.15	47.53 ± 0.16	48.97 ± 0.17
глицил-L-гистидин				
$\text{H}_3\text{L}^{2+} = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{L}^+$	0.65 ± 0.16	1.04 ± 0.15	1.69 ± 0.14	2.22 ± 0.16
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}^\pm$	32.27 ± 0.21	32.88 ± 0.18	33.42 ± 0.21	34.43 ± 0.19
$\text{HL}^\pm = \text{H}^+ + \text{L}^-$	44.43 ± 0.21	45.36 ± 0.19	46.11 ± 0.20	46.94 ± 0.20

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики реакций ступенчатой диссоциации глицил-L-аланина и глицил-L-гистидина

Процесс	pK°	$\Delta_{\text{dis}}G^\circ$, кДж/моль	$\Delta_{\text{dis}}H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{dis}}S^\circ$, Дж/(моль К)
глицил-L-аланин				
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}^\pm$	3.14 ± 0.03	17.92 ± 0.17	-2.12 ± 0.13	67.2 ± 0.7
$\text{HL}^\pm = \text{H}^+ + \text{L}^-$	8.37 ± 0.04	47.78 ± 0.23	44.57 ± 0.17	10.7 ± 1.0
глицил-L-гистидин				
$\text{H}_3\text{L}^{2+} = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{L}^+$	2.31 ± 0.04	13.18 ± 0.23	0.96 ± 0.16	41.0 ± 0.9
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}^\pm$	6.74 ± 0.04	38.47 ± 0.23	32.09 ± 0.21	21.4 ± 1.0
$\text{HL}^\pm = \text{H}^+ + \text{L}^-$	8.33 ± 0.04	47.55 ± 0.23	43.91 ± 0.21	12.2 ± 1.0



$$\Delta_{\text{dis}}H - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta_{\text{dis}}H^\circ + bI, \quad (8)$$

$$pK + A\Delta z^2 I^{1/2} / (1 + 1.6I^{1/2}) = pK^\circ + bI, \quad (9)$$

Тепловой эффект реакции (4) протонирования H_2L может быть рассчитан на основании уравнения:

$$\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H = (\Delta[\text{H}_2\text{L}^+] \Delta_{\text{prot}}H(\text{HL}^\pm) - \Delta[\text{L}^-] \Delta_{\text{prot}}H(\text{L}^-)) / C, \quad (7)$$

где $\Delta[\text{H}_2\text{L}^+]$, $\Delta[\text{L}^-]$ – изменение равновесных концентраций соответствующих частиц в ходе калориметрического опыта; C – аналитическая концентрация азотной кислоты с учетом разведения до объема калориметрической жидкости. Полученные значения тепловых эффектов реакций диссоциации глицил-L- α -аланина и глицил-L-гистидина приведены в табл. 3.

Величины ΔH и $\lg K$, найденные при фиксированных значениях ионной силы, позволяют рассчитать термодинамические характеристики соответствующих реакций в стандартном растворе. Для экстраполяции концентрационных тепловых эффектов и констант исследуемых протолитических равновесий на нулевое значение ионной силы использованы уравнения с одним индивидуальным параметром [41]:

где $\Delta_{\text{dis}}H$, $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$, pK , pK° – тепловые эффекты реакции и отрицательные десятичные логарифмы констант диссоциации соответственно при конечной и нулевой ионных силах; A – постоянная теории Дебая–Хюккеля; b , δ – эмпирические коэффициенты; Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и реагирующих частиц; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически [41]. Величины стандартных термодинамических характеристик (pK° , $\Delta_{\text{dis}}G^\circ$, $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$, $\Delta_{\text{dis}}S^\circ$) протолитических равновесий глицил-L- α -аланина и глицил-L-гистидина приведены в табл. 4.

Полученные в настоящей работе результаты хорошо согласуются с предположениями автора работ [4, 5] о характере зависимости изменения термодинамических параметров протолитических равновесий в растворах дипептидов–производных α -аминокислот от строения боковых алифатических заместителей в соответствующих N- и C-терминальных фрагментах. Реакции диссоциации “бетаиновой” группы глициловых фрагментов дипептидов характеризуются близкими значениями термодинамических характеристик. В то же время наблюдается значительное измене-

ние величины теплового эффекта (кДж/моль) реакции диссоциации карбоксильной группы $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+)$ при переходе от глицил-L-гистидина (0.96 ± 0.16), глицил-L-аспарагина (0.65 ± 0.21 [2]), глицил-D,L-серина (0.82 ± 0.13 [5]), глицил-D,L-треонина (0.87 ± 0.24 [5]) и глицил-глицина (0.61 ± 0.14 [1]) к глицил-L- α -аланину (-2.12 ± 0.13), глицил-D,L-валину (-2.16 ± 0.11 [5]), глицил-D,L-лейцину (-2.60 ± 0.13 [4]). Экзотермичность процессов диссоциации карбоксильных групп глицил-L- α -аланина, глицил-D,L-валина и глицил-D,L-лейцина (а также и аналогичных производных аланилового ряда [2, 42]), по-видимому, обусловлена наличием гидрофобных заместителей в карбоксилатном фрагменте дипептида: соответствующие алкильные группы ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) образуют среду с низкой диэлектрической проницаемостью, усиливая тем самым взаимодействие аммоний-катиона и карбоксилат-аниона. Усиление взаимодействия противоположно заряженных ионов также может быть причиной изменения распределения сольватированных молекул растворителя вокруг молекул дипептидов и, как следствие, причиной уменьшения энтропии $\Delta_{\text{dis}}S^\circ(\text{H}_2\text{L}^+)$ диссоциации карбоксильной группы, вызванного “связыванием” большего количества молекул воды соответствующими цвиттер-ионами. При этом изменение энтропии (Дж/(моль К)) данной реакции при переходе от глицил-L-аспарагина (-56.4 ± 0.8 [2]), глицил-D,L-серина (-54.3 ± 0.7 [5]), глицил-D,L-треонина (-54.7 ± 1.1 [5]) и глицил-глицина (-58.5 ± 0.5 [1]) к глицил-L- α -аланину (-67.2 ± 0.7), глицил-D,L-валину (-66.8 ± 0.5 [5]), глицил-D,L-лейцину (-69.4 ± 0.6 [4]) в целом соответствует увеличению гидрофобности бокового заместителя в ряду $-\text{CH}_2\text{CONH}_2 < -\text{CH}_2\text{OH} < -\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} < -\text{H} < -\text{CH}_3 < -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 < -\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Рост величины энтропии диссоциации ($\Delta_{\text{dis}}S^\circ$) карбоксильной группы при переходе от этих дипептидов к глицил-L-гистидину (-41.0 ± 0.9 Дж/(моль К)), в принципе, не противоречит указанной тенденции, поскольку присутствие в данном соединении дополнительной имидазольной группы приводит к образованию принципиально другой структуры цвиттер-ионов, и увеличение значения $\Delta_{\text{dis}}S^\circ$ соответствующей реакции, по-видимому, объясняется изменением характера гидратации катионов H_3L^{2+} глицил-L-гистидина по сравнению с катионами H_2L^+ других дипептидов в результате взаимного влияния двух функциональных групп – носителей положительного заряда. Изменение термодинамических характеристик диссоциации карбоксильной группы при переходе от глицил-L- α -аланина к его изомеру, глицил- β -аланину ($pK^\circ = 4.04 \pm 0.05$, $\Delta_{\text{dis}}H^\circ = 1.36 \pm 0.18$ кДж/моль, $\Delta_{\text{dis}}S^\circ = -72.8 \pm 1.1$ Дж/(моль К) [3]), может быть объяс-

нено последовательным изменением строения C-терминального фрагмента дипептида в ряду глицил-L- α -аланин ($-\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$) – глицил-глицин ($-\text{NHCH}_2\text{COOH}$) – глицил- β -аланин ($-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$): на первом этапе происходит удаление группы $-\text{CH}_3$ и, соответственно, устранение описанных выше эффектов бокового гидрофобного заместителя, а на втором – введение дополнительного метиленового звена $-\text{CH}_2-$ в остаток глицина, определяющее понижение кислотности карбоксильной группы в результате возрастающего индуктивного эффекта углеводородной цепи и увеличение степени гидратации цвиттер-иона за счет увеличения расстояния между противоположно заряженными функциональными группами $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{COO}^-$. Похожий характер изменения термодинамических характеристик наблюдается и в ряду соответствующих аминокислот: α -аланин ($pK^\circ = 2.43 \pm 0.04$, $\Delta_{\text{dis}}H^\circ = 3.39 \pm 0.13$ кДж/моль, $\Delta_{\text{dis}}S^\circ = -35.2 \pm 0.9$ Дж/(моль К) [43]) – глицин ($pK^\circ = 2.35 \pm 0.02$, $\Delta_{\text{dis}}H^\circ = 4.43 \pm 0.05$ кДж/моль, $\Delta_{\text{dis}}S^\circ = -30.1 \pm 0.4$ Дж/(моль К) [44]) – β -аланин ($pK^\circ = 3.56 \pm 0.02$, $\Delta_{\text{dis}}H^\circ = 5.18 \pm 0.06$ кДж/моль, $\Delta_{\text{dis}}S^\circ = -50.7 \pm 0.5$ Дж/(моль К) [43]).

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0009). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горболетова Г.Г., Гридчин С.Н., Сазонова Е.С. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1390.
2. Gorboletova G.G., Kochergina L.A. // J. Therm. Anal. Cal. 2007. V. 87. № 2. P. 561.
3. Gridchin S.N., Gorboletova G.G., Pyreu D.F. // Ibid. 2007. V. 90. № 2. P. 607.
4. Гридчин С.Н. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 4. С. 563.
5. Гридчин С.Н. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 11. С. 1649.
6. Гридчин С.Н., Чернявская Н.В., Никольский В.М. // Там же. 2020. Т. 94. № 9. С. 1434.
7. Гридчин С.Н., Никольский В.М. // Там же. 2021. Т. 95. № 10. С. 1612.
8. Rodante F., Fantauzzi F. // Thermochim. Acta. 1991. V. 176. P. 277.
9. Conato C., Ferrari S., Kozłowski H. et al. // Polyhedron. 2001. V. 20. № 7–8. P. 615.
10. Gergely A., Nagypal I. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. № 11. P. 1104.
11. Abello L., Jouini M., Oualaalou M., Poisson R. // J. Chim. Phys. 1985. V. 82. P. 1001.

12. *Daniele P., Zerbinati O., Zelano V., Ostacoli G.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1991. № 10. P. 2711.
13. *Ensuque A., Demaret A., Abello L., Lapluye G.* // J. Chim. Phys. 1987. V. 84. P. 1013.
14. *El-Sherif A.A., Shoukry M., Edlik R.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2003. № 7. P. 1425.
15. *Mohamed M.M.A.* // J. Coord. Chem. 2003. V. 56. № 9. P. 745.
16. *Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н.* // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 2. С. 113.
17. *Agoston C.S., Jankowska T.K., Sovago I.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999. № 18. P. 3295.
18. *Brunetti A.P., Burke E.J., Lim M.C., Nancollas G.H.* // J. Sol. Chem. 1972. V. 1. № 2. P. 153.
19. *Sigel H.* // Inorg. Chem. 1975. V. 14. № 7. P. 1535.
20. *Яцимирский К.Б., Манорик П.А., Давиденко Н.К. и др.* // Коорд. химия. 1988. Т. 14. № 3. С. 311.
21. *Chakraborty D., Bhattacharya P.K.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990. № 11. P. 3325.
22. *Patel R., Gokhale P., Pandeya K.* // J. Indian Chem. Soc. 1999. V. 76. P. 475.
23. *Kittl W.S., Rode B.M.* // Inorg. Chim. Acta. 1981. V. 55. P. 21.
24. *Ellenbogen E.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 20. P. 5198.
25. *Салахутдинов У.И., Борисова А.П., Грановский Ю.В.* // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177. № 2. С. 365.
26. *Петров И.В., Борисова А.П., Савич И.А., Спицын В.И.* // Там же. 1970. Т. 192. № 3. С. 574.
27. *Garrriba E., Lodyga-Chruscinska E., Micera G. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. № 7. P. 1369.
28. *Arena G., Cucinotta V., Musumeci S.* // Ann. Chim. (Rome). 1984. V. 74. P. 399.
29. *Surdy P., Rubini P., Buzas N. et al.* // Inorg. Chem. 1999. V. 38. № 2. P. 346.
30. *Rabenstein D.L., Daignault S.A., Isab A.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 23. P. 6435.
31. *Takehara K., Ide Y.* // Inorg. Chim. Acta. 1991. V. 183. № 2. P. 195.
32. *Lu A., Pettit L.* // Chem. J. Chin. Univ. 1992. V. 13. P. 322.
33. *Sovago I., Varnagy K., Benyei A.* // Magyar Kem. Foly. 1986. V. 92. P. 114.
34. *Sovago I., Farkas E., Gergely A.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. № 11. P. 2159.
35. *Harris W.R., Martell A.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 20. P. 6746.
36. *Parcker W.B.* Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes. Washington: NSRDS-NBS, 1965. B. 2. P. 342.
37. *Archer D.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 1. P. 1.
38. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
39. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 417 с.
40. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. 112 с.
41. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
42. *Гридчин С.Н., Никольский В.М.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 1. С. 53.
43. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю.* // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 1. С. 213.
44. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю., Грудочкин А.В.* // Теоретические методы описания свойств растворов. Иваново: Изд. ИХТИ, 1987. С. 87.