ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1718–1728

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.032.732:547.466.22

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ ГЛИЦИНА И ГЛИЦИЛГЛИЦИНА: СТРУКТУРА ИОННЫХ ФОРМ И ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССОВ

© 2023 г. В. А. Исаева[a], Г. А. Гамов[a], К. В. Граждан[a,*]

[a] *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

******e-mail: grazhdan_kv@isuct.ru*

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.
После доработки 12.04.2023 г.
Принята к публикации 15.06.2023 г.

Проведены квантово-химические расчеты структуры молекулярных форм глицина и глицилглицина и сопряженных с ними ионных форм. Обобщены собственные и литературные данные по термодинамическим характеристикам реакций кислотно-основных взаимодействий глицина и глицилглицина в водно-органических растворах, рассмотрено влияние состава смешанных растворителей на константу кислотной диссоциации амидной группы в пептидном комплексе меди(II).

Ключевые слова: глицин, глицилглицин, протонирование, диссоциация, константа равновесия, изменение энтальпии, водно-органический растворитель

DOI: 10.31857/S0044453723120142, **EDN:** ZLVIAV

Актуальность исследований свойств аминокислот и пептидов, а также равновесных процессов с их участием определяется широким спектром применения этих соединений в медицинской практике и фармацевтике [1, 2], косметологии [3, 4], электрохимии [5, 6], в сельском хозяйстве [7, 8], пищевой промышленности [9], для решения экологических проблем [10], как катализаторов в органическом синтезе [11]. Использование неводных и смешанных растворителей позволяет изменять растворимость аминокислот и пептидов [12], повысить эффективность трансдермального переноса биологически активных веществ [13], улучшить условия протекания электрохимических [14] и каталитических [11] процессов с участием аминокислот, оптимизировать условия аминокислотного и пептидного синтеза [15, 16].

Теоретической основой исследований свойств и реакционной способности аминокислот и пептидов является выявление структурных характеристик их молекул и сопряженных ионов. Изучение протолитических равновесий глицина и глицилглицина в неводных и водно-органических растворах представляет интерес как для установления общих закономерностей влияния природы и состава растворителя на смещение кислотно-основных равновесий, так и для выявления особенностей влияния среды на протолитические свойства соединений, содержащих различные функциональные группы. Без изучения кислотно-основных свойств аминокислот и пептидов в водно-органических растворителях невозможна корректная интерпретация термодинамических характеристик реакций комплексообразования с участием данных лигандов в этих же средах.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Геометрические параметры цвиттер-ионной, молекулярной, а также диссоциированной форм глицилглицина и глицина и их комплексов меди(II), оптимизированы при помощи программного обеспечения Firefly QC версия 8.2.0 [17], частично основанного на коде GAMESS (US) [18] в рамках теории функционала плотности. Использовался трехпараметрический функционал Беке–Ли–Янга–Парра B3LYP [19] и базисный набор cc-pVTZ [20]. С целью проверки достижения минимума потенциальной энергии проводилось вычисление матриц вторых производных. Во всех случаях отмечалось отсутствие мнимых частот в расчетном колебательном спектре. Визуализация молекулярных моделей проводилась при помощи программного обеспечения ChemCraft [21]. Все расчеты проводились с учетом растворителя (воды) в рамках модели поляризованного континуума (PCM) [22].

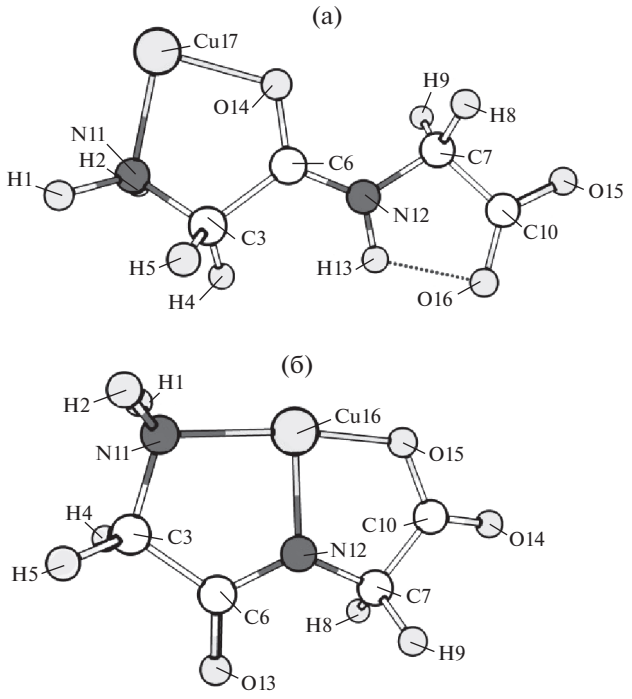

Рис. 1. Оптимизированная структура глицилглицинатного (а) и депротонированного глицилглицинатного (б) комплексов меди(II).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аминоуксусная кислота глицин (NH_2CH_2COOH) и простейший представитель ряда дипептидов глицилглицин ($NH_2CH_2CONHCH_2COOH$) имеют в своем составе амино- и карбоксильную группы, способные к протонированию и диссоциации. В водных растворах глицин и глицилглицин существуют в виде биполярных цвиттер-ионов ($HG^{\pm}$, $HGG^{\pm}$). Протонирование таких соединений протекает по карбоксильной группе, а диссоциация их цвиттер-ионных форм – по аминогруппе. Схему кислотно-основных равновесий представим в виде:

$$^{+}NH_3CH_2COOH \leftrightarrow {}^{+}NH_3CH_2COO^{-} + H^{+}, \quad pK_1, \quad \Delta H_{r1}, \tag{1}$$

$$^{+}NH_3CH_2CONHCH_2COOH \leftrightarrow \leftrightarrow {}^{+}NH_3CH_2CONHCH_2COO^{-} + H^{+}, \quad pK_1, \tag{2}$$

$$^{+}NH_3CH_2COO^{-} \leftrightarrow NH_2CH_2COO^{-} + H^{+}, \quad pK_2, \quad \Delta H_{r2}, \tag{3}$$

$$^{+}NH_3CH_2CONHCH_2COO^{-} \leftrightarrow \leftrightarrow NH_2CH_2CONHCH_2COO^{-} + H^{+}, \quad pK_2. \tag{4}$$

Амидная (пептидная) группа глицилглицина является амфотерной и весьма инертной. Однако в комплексных частицах в присутствии металла легкость ионизации пептидного протона увеличивается, что обуславливает возможность образования в системе депротонированных глицилглицинатных комплексов с некоторыми *d*-металлами [23]. Диссоциация пептидной группы становится возможной в комплексах *d*-металлов с глицилглицинат-ионом, имеющих высокую константу устойчивости. В данной работе рассмотрен процесс диссоциации амидной группы в глицилглицинатном комплексе меди(II):

$$[CuGG]^{+} \leftrightarrow [CuGG_{-H}] + H^{+}, \quad pK_3. \tag{5}$$

Результаты квантово-химических расчетов показывают (рис. 1), что реакция (5) сопровождается структурной перестройкой комплекса с изменением двугранного угла $N_{11}–C_3–C_6–N_{12}$ от 17.8° до 174.6°.

При этом, комплекс с дианионом дополнительно стабилизирован за счет образования координационной связи между центральным ионом и атомом кислорода карбоксильной группы O_{15}. Таким образом, комплексообразование, вероятно, способствует диссоциации моноаниона глицилглицина по –NH-группе. Отметим, что экспериментально для глицилглицинатного комплекса меди(II) в водном растворе было получено относительно высокое значение константы диссоциации по пептидной группе $pK_3 = 4.10$ ($I = 0.1$) [24], что согласуется с предположением, сделанным на основании квантово-химического расчета.

В водном растворе диссоциация глициний- и глицилглициний-ионов, протекающая по карбоксильной группе, характеризуется константами равновесия соответственно равными $pK_1 = 2.36$ ($I = 0.1$ M) [25] и $pK_1 = 3.07$ ($I = 0.1$ M) [26] и тепловых эффектов, соответственно равными $\Delta H =$ $= 4.45$ ($I = 0.1$ M) [27] и $\Delta H^{\circ} = 0.65$ кДж/моль [28]. Значения констант диссоциации протонированных глицина и глицилглицина сопоставимы со значениями констант диссоциации уксусной кислоты ($pK_1 = 4.56$ ($I = 0.3$ M) [29] и карбоновых кислот (например, малеиновой ($pK_1 = 1.73$ ($I =$ $= 0.1$ M) [30]), янтарной ($pK_1 = 4.37$ ($I = 0.1$ M) [31]). Невысокое значение эндоэффекта процессов (1) и (2) сопоставимо с энтальпиями диссоциации карбоксильных групп других соединений, существующих в водном растворе в цвиттер-ионной форме, например, аланина $\Delta H^{\circ}_{r1} =$ $= 3.39$ кДж/моль [32], L-фенилаланина $\Delta H^{\circ}_{r1} =$ $= 1.68$ кДж/моль [33], никотиновой кислоты $\Delta H_{r1} =$ $= 2.38$ кДж/моль ($I = 0.25$ M) [34], и приближено к тепловому эффекту диссоциации уксусной кислоты ($\Delta H^{\circ}_{r} = 0.39$ кДж/моль [35]).

Отрыв протона от цвиттер-ионных форм глицина и глицилглицина осуществляется в водном растворе по аммонийной группе с константами диссоциации равными соответственно $pK_2 = 9.55$

(I = 0.1 M) [36] и pK_2 = 8.12 (I = 0.1 M) [26]. Сопоставимые значения констант диссоциации порядка 9.0–9.7 лог. единиц получены для прочих аминокислот (например, L-гистидина, L-метионина, L-аспаргина, L-треонина, L-серина, L-лейцина, α-аланина и др. [37, 38]). Для пептидов (например, глицилвалина, глициллейцина, глицилтреонина, глицилметионина [38]) значения констант диссоциации по аммонийной группе лежат в пределах 7.9–8.5 лог. единиц. Реакции диссоциации $^+NH_3$-групп аминокислот и пептидов характеризуются практически равными тепловыми эффектами в водном растворе (для глицина ΔH_{r2} = 43.3 кДж/моль (I = 0.1 M) [39], для глицилглицина ΔH_{r2} = 44.3 кДж/моль (I = 0.1 M) [40], для L-α-фенилаланина ΔH_{r2} = 44.64 кДж/моль (I = = 0.1 M) [41], для β-аланина ΔH°_{r2} = 46.1 кДж/моль [42]), сопоставимыми с энтальпиями диссоциации иона аммония (ΔH°_r = 53.8 кДж/моль [43]), протонированного этилендиамина (ΔH_r = = 48.8 кДж/моль (I = 0.3 M) [44]).

Диссоциация амидной группы в глицилглицинатном комплексе меди(II) в водном растворе характеризуется значением константы диссоциации pK_3 = 4.10 (I = 0.1 M) [24] и сопровождается эндоэффектом (ΔH° = 3.52 кДж/моль), который рассчитан, исходя из энтальпий образования глицилглицинатного комплекса меди(II) (–1.81 кДж/моль [45]) и комплекса меди(II) с депротонированным по пептидной группе глицилглицинатом (1.71 кДж/моль [45]). Легкость отщепления пептидного водорода в глицилглицинатных комплексах увеличивается в ряду кобальт–никель–медь–палладий [23, 46], что согласуется с рядом повышения устойчивости глицилглицинатных комплексов d-металлов: $\lg k_{уст}([CoGG]^+)$ [47] < < $\lg k_{уст}([NiGG]^+)$ [48] < $\lg k_{уст}([CuGG]^+)$ [24] < < $\lg k_{уст}([PdGG]^+)$ [46]. Это приводит к тому, что диссоциация пептидной группы в глицилглицинате меди(II) происходит в области pH 5–7 с pK_3 = 4.10 (I = 0.1 M) [24], в глицилглицинате никеля(II) при pH > 10 с pK_3 = 3.02 (I = 0.0) [49].

Добавление в водный раствор органических сорастворителей приводит к изменению термодинамических параметров реакций.

С ростом концентрации органического компонента наблюдается прямолинейный рост значений pK_1 процессов диссоциации карбоксильных групп глициний- [50–53] и глицилглициний-ионов [54–59] (рис. 2). Представленные на рис. 2а данные согласуются с результатами исследований кислотно-основных равновесий глицина, выполненных другими авторами, в водно-этанольных растворах [37, 38, 52, 60], в водно-метанольных растворах [37], в водно-изопропанольных растворах [38, 61], в водно-диметилсульфоксидных растворах [38, 62], в водно-диоксановых растворах [38, 63], в водных растворах мочевины [53]. Приведенные на рис. 2(б) зависимости констант диссоциации глицилглициний-иона от состава растворителя согласуются с данными, полученными другими авторами для водно-этанольных смесей [38, 57], водно-ацетонитрильных смесей [57, 64]. Уменьшение склонности к отрыву протона в водно-органических растворах характерно для процессов диссоциации карбоксильных групп прочих аминокислот [37, 38], так же как карбоновых кислот (например, янтарной, малеиновой [65, 66]) и уксусной кислоты [29]. Из всех рассматриваемых растворителей только в водных растворах мочевины наблюдается возрастание константы диссоциации глициний-иона [52, 53] (рис. 2а). При этом данные [52, 53] расходятся с результатами работы [67], в которой авторы установили, что в водных растворах мочевины pK диссоциации глицина, α- и β-аланина и ряда L-аминокислот возрастает. На наш взгляд, данные [52, 53] представляются более достоверными. Мочевина имеет малую константу основности (pK_b = 13.82 [68]), тем не менее установлено, что наличие мочевины в воде увеличивает pH водных растворов [69, 70]. И, хотя значение pH водных растворов мочевины невелико (по данным [70] pH 7.6 при содержании мочевины 0.18 мол. доли), тем не менее это способствует процессу диссоциации кислот. Также исследованиями [69, 71, 72] было подтверждено, что мочевина усиливает диссоциацию слабых карбоновых кислот. Это обусловливает для глициний-иона отличный от прочих растворителей характер изменения pK_1 = = $f(X_{орг.комп})$ в водных растворах мочевины.

Как показывает рис. 3, с ростом концентрации органических сорастворителей в растворе происходит ухудшение диссоциации пептидной группы лиганда в глицилглицинате меди(II) [24]. Депротонирование пептидной группы в глицилглицинате меди(II) идет по типу диссоциации незаряженных кислот и линейно возрастающий характер зависимости pK_3 = $f(X_{орг.комп})$ пептидной группы соответствует аналогичным зависимостям для процессов диссоциации карбоксильной группы глициний- и глицилглициний-ионов [36, 50, 54–56], а также карбоновых кислот [65, 66].

В отличие от диссоциации незаряженных кислот в водно-органических смесях процесс диссоциации катионных кислот (протонированных аминов) в большинстве случаев охарактеризован экстремальной с минимумом зависимостью pK = = $f(X_{орг.комп})$. Глубина и положение минимума на зависимости определяется природой амина и смешанного растворителя (по данным [44, 51, 64, 73–77]). Изменение констант диссоциации цвиттер-ионов аминокислоты и пептида в водно-органических растворах зависит от природы орга-

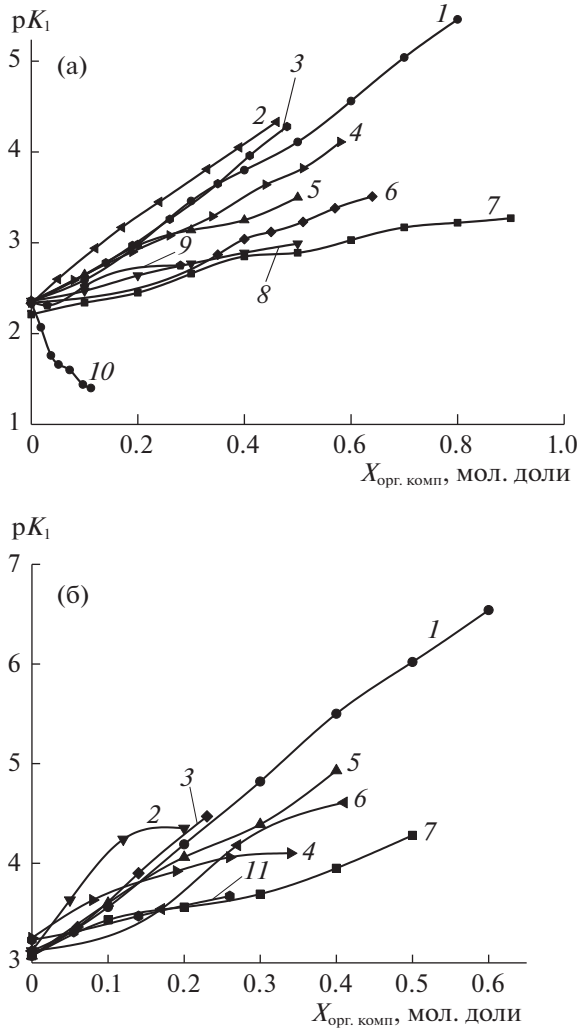

Рис. 2. Константы диссоциации глициний-иона (а) и глицилглициний-иона (б) в водных растворах: *1* – диметилсульфоксида ($I = 0.3$ (а) [50], $I = 0.1$ (б) [56]), *2* – диоксана ($I = 0.1$ (а) [51], (б) [57]), *3* – диметилформамида ($I = 0.1$ (а) [51], (б) [57]), *4* – ацетонитрила ($I = 0.1$ (а) [51], $I = 0.16$ (б) [58]), *5* – ацетона ($I = 0.3$ (а) [36], $I = 0.1$ (б) [54]), *6* – метанола ($I = 0.1$ (а) [51], (б) [57]), *7* – этанола ($I = 0.1$ (а) [36], (б) [55]), *8* – изопропанола ($I = 0.1$ (а) [25]), *9* – глицерина ($I = 0.0$ (а) [53]), *10* – мочевины ($I = 0.0$ (а) [52]), *11* – пропиленгликоля ($I = 0.16$ (б) [59]), ($T = 298$ K, за исключением [58, 59] при $T = 303$ K).

нического сорастворителя: в ряде растворителей зависимость $pK_2 = f(X_{орг.комп})$ для глицина и глицилглицина имеет схожий вид с характером изменения pK диссоциации протонированных аминов, в других смешанных растворителях наблюдается рост величины pK_2 с ростом концентрации органического компонента в растворе.

В смесях воды со спиртами, диметилсульфоксидом, ацетоном, мочевиной, пропиленгликолем [25, 36, 51, 54–57, 59, 78] наблюдается уменьшение численного значения pK_2 в области низких

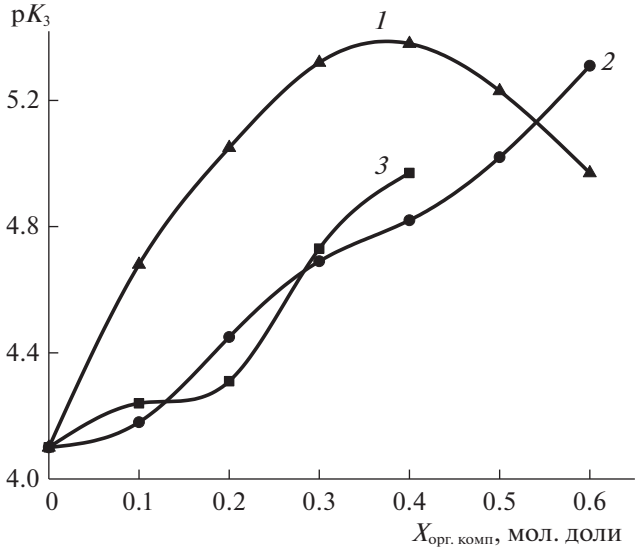

Рис. 3. Константы депротонирования пептидной группы глицилглицината меди(II) в водных растворах: *1* – диметилсульфоксида, *2* – этанола, *3* – этанола ($I = 0.1$, $T = 298$ K [24]).

концентраций органических компонентов и ростом либо постоянством значений pK_2 в области высоких концентраций органических сорастворителей (рис. 4). Некоторое отличие от представленных на рис. 4б данных [56] получено в работе [57] при изучении диссоциации глицилглицина в водно-диметилсульфоксидных смесях, где авторы констатируют постоянство значений pK_2 в области низких концентраций диметилсульфоксида. В остальном данные, представленные на рис. 4, хорошо, либо удовлетворительно согласуются исследованиями других авторов протолитических равновесий глицина в водных растворах спиртов [37, 38, 52, 60], диметилсульфоксида [38, 62], мочевины [53], а также глицилглицина в водно-этанольных растворах [38, 57]. Аналогичный, представленным на рис. 4, вид зависимостей $pK_2 = f(X_{орг.комп})$ в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворах наблюдается для процессов диссоциации по аммонийной группе других аминокислот и пептидов [37, 38].

В смесях воды с диоксаном [51, 57, 59, 63], ацетонитрилом [51, 58], глицерином [53]) с первых добавок органического сорастворителя наблюдается рост численного значения pK_2 для процессов диссоциации глицина и глицилглицина (рис. 4). Ухудшение диссоциации в водно-диоксановых растворах было также установлено для некоторых аминокислот (DL-аланина, L-валина, DL-валина, DL-лейцина) в работе [74]. В работе [63] в области концентраций диоксана 0.0–0.1 мол. доли процессы диссоциации глицина и других аминокислот характеризуются постоянством либо ро-

стом значений pK_2. В водных растворах ацетонитрила отмечается ухудшение диссоциации не только глицилглицина [57, 58, 64], но и ряда других пептидов [64]. Возрастание значений pK_2 глицилглицина происходит также в смесях воды с диметилформамидом [57], в то время, как для процесса диссоциации глицина в данном растворителе на зависимости p$K_2 = f(X_{орг.комп})$ наблюдается незначительный минимум [51] (рис. 4).

Различное изменение констант диссоциации глицина и глицилглицина в области малых концентраций органического сорастворителя в растворе, полагаем, связано со смещением равновесия цвиттер-ион ↔ нейтральная молекула:

$$^{+}NH_3CH_2COO^{-} \leftrightarrow NH_2CH_2COOH, \quad pK_{zw}, \quad (6)$$

$$^{+}NH_3CH_2CONHCH_2COO^{-} \leftrightarrow \leftrightarrow NH_2CH_2CONHCH_2COOH, \quad pK_{zw}. \quad (7)$$

В высокополярных растворителях, каким является вода, основной формой существования аминокислот и пептидов является цвиттер-ионная [79, 80]. Отметим, что квантовохимические расчеты предсказывают преобладание цвиттерионной формы в рамках модели поляризованного континуума только для глицина. Для глицилглицина нейтральная молекула обладает более низкой полной энергией, и, как следствие, именно эта форма является предпочтительной (рис. 5).

Главная причина большей стабилизации цвиттер-ионной формы глицина заключается в образовании внутримолекулярной водородной связи ($O_9...H_3$), понижающей полную энергию молекулы. Такая связь нехарактерна для молекулярной формы аминокислоты. В случае глицилглицина, обе формы которого имеют водородную связь ($O_{17}...H_{14}$ и $O_{15}...H_1$), выигрыш в энергии молекулярной формы пептида достигается за счет более короткой (т.е. более устойчивой [81]) Н-связи. Эффект межмолекулярных водородных связей, например, с молекулами растворителя мог бы проявляться еще сильнее [82].

Тут следует принимать во внимание, что учет растворителя в виде поляризованного континуума не в полной мере отражает взаимодействие растворитель–растворенное вещество. В частности, именно наличие молекул растворителя (воды) как промежуточных акцепторов протона позволяет молекулярной форме пептида переходить в цвиттер-ион, понижая активационный барьер. Однако, явный учет растворителя даже для простейшей системы глицин : вода = 1 : 1 является трудоемкой задачей. Авторы работ [83, 84] идентифицировали несколько десятков различных структур для этой системы. В значительной мере, это структурное многообразие обусловлено конформационной свободой самого глицина, для которого выделяют три конформационных равновесия и как минимум восемь устойчивых основных состояний [85].

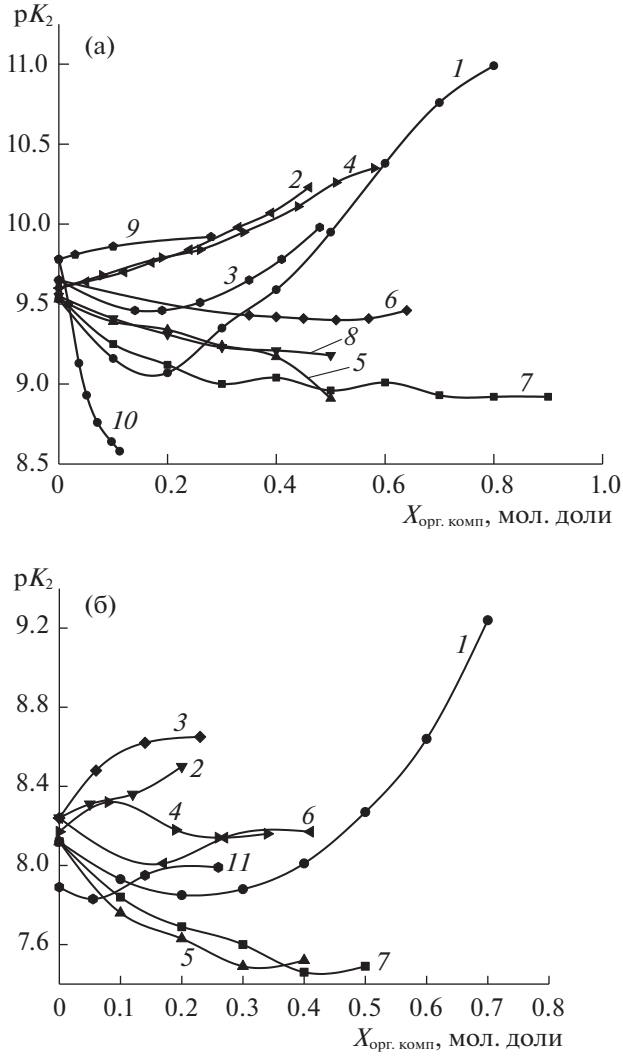

Рис. 4. Константы диссоциации глицина (а) и глицилглицина (б) в водных растворах: *1* – диметилсульфоксида ($I = 0.3$ (а) [78], $I = 0.1$ (б) [56]), *2* – диоксана ($I = 0.1$ (а) [51], (б) [57]), *3* – диметилформамида ($I = 0.1$ (а) [51], (б) [57]), *4* – ацетонитрила ($I = 0.1$ (а) [51], $I = 0.16$ (б) [58]), *5* – ацетона ($I = 0.3$ (а) [36], $I = 0.1$ (б) [54]), *6* – метанола ($I = 0.1$ (а) [51], (б) [57]), *7* – этанола ($I = 0.1$ (а) [36], (б) [55]), *8* – изопропанола ($I = 0.1$ (а) [25]), *9* – глицерина ($I = 0.0$ (а) [53]), *10* – мочевины ($I = 0.0$ (а) [52]), *11* – пропиленгликоля ($I = 0.16$ (б) [59]), ($T = 298$ K, за исключением [58, 59] при $T = 303$ K).

Тем не менее, если все же добавить от одной до трех молекул воды, ассоциированных посредством водородной связи с двумя различными таутомерами глицилглицина (см. оптимизированную геометрию ансамблей на рис. 6), можно отметить, что разность полных энергий молекулярной формы и цвиттер-иона меняется в зави-

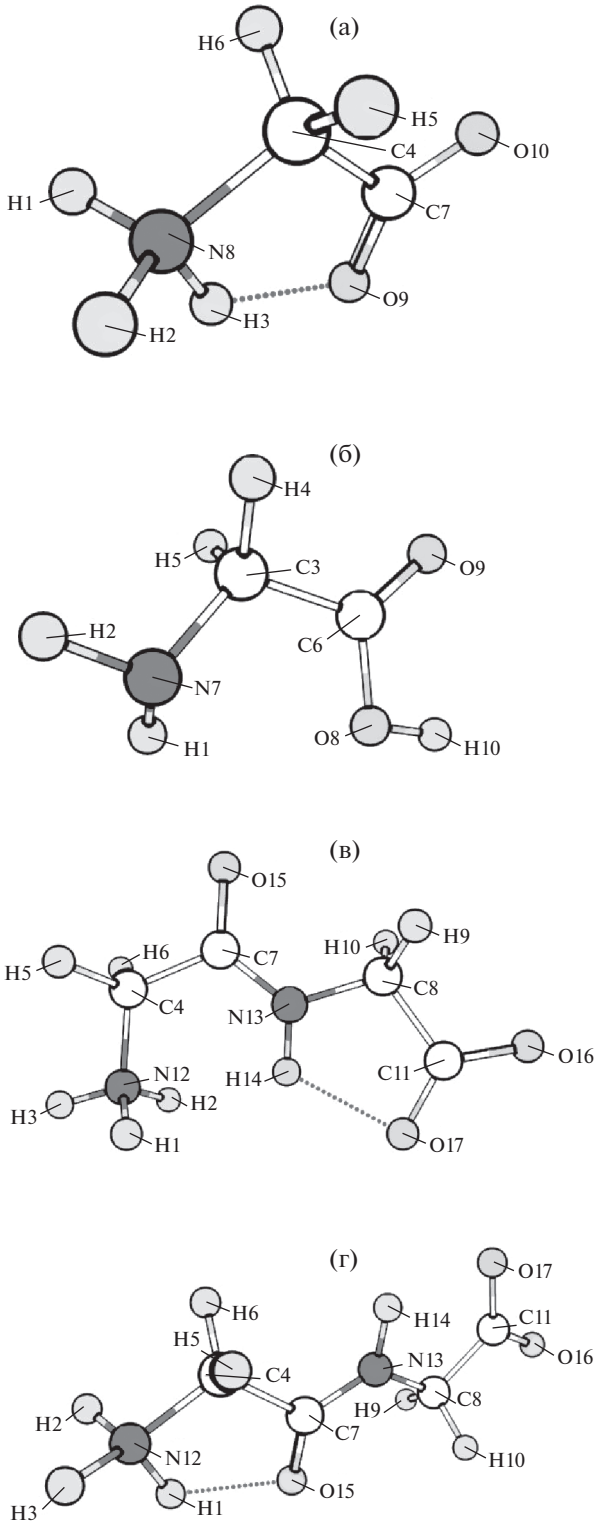

Рис. 5. Оптимизированная структура цвиттер-ионной (а, в) и нейтральной (б, г) форм глицина (а, б) и глицилглицина (в, г).

симости от числа молекул растворителя. При включении в сольват трех молекул воды, цвиттер-ион становится более энергетически выгодным, чем молекулярная форма глицилглицина, связанная с таким же количеством молекул растворителя (рис. 7). При этом, необходимо учитывать, что начальное размещение молекул растворителя, влияющее на результат оптимизации, в целом является достаточно произвольным (однако, начальное положение молекул воды в комплексах разных таутомерных форм глицилглицина было одинаковым). Из возможных конформеров глицина, при этом, принималась во внимание лишь структура, обозначенная в работе [85] как *gct*, использованная, как основная авторами [86]. По этим причинам, не следует воспринимать данные рис. 7 как строгую закономерность; тем не менее, тенденция к большей стабилизации цвиттер-ионной формы по сравнению с молекулярной при добавлении молекул растворителя в расчете, по нашему мнению, реальна.

Органические растворители (спирты, диметилсульфоксид, ацетонитрил, диметилформамид, этиленгликоль, глицерин) имеют меньшую, чем вода, диэлектрическую проницаемость [87], поэтому их присутствие в растворе способствует изменению соотношения цвиттер-ионной и нейтральной форм глицина и глицилглицина. В водном растворе для глицина константа равновесия (6) характеризуется величиной $pK_{zw} = 5.37$ [88]. Значение константы растет в смесях воды с метанолом ($pK_{zw} = 4.58$), этанолом ($pK_{zw} = 4.11$), диметилсульфоксидом ($pK_{zw} = 4.76$), ацетонитрилом ($pK_{zw} = 4.36$), диоксаном ($pK_{zw} = 3.54$), диметилформамидом ($pK_{zw} = 2.74$) [88] (значения констант приведены для водно-органических смесей с концентрацией органического компонента 0.3 мол. доли, за исключением диметилсульфоксида с концентрацией 0.1 мол. доли). Исследования показывают, что даже в высококонцентрированных по органическому сорастворителю водно-органических растворах молекулярная форма амфолитов является доминирующей [79, 89], тем не менее процесс диссоциации цвиттер-ионов глицина и глицилглицина по аммонийной группе в водно-органических смесях частично замещается процессом диссоциации молекулярных форм этих соединений по карбоксильной группе. Поскольку доля молекулярных форм глицина и глицилглицина невелика, совместный вариант протекания указанных выше процессов количественно проявляется в тех случаях, когда в области малых концентраций органического сорастворителя не происходит сильного изменения константы диссоциации аммонийной группы. Процессы диссоциации протонированных алифатических аминов в водных растворах спиртов, диметилсульфоксида, ацетона [44, 51, 64, 73–75] характеризуются значительным уменьшением значения pK при малых концентрациях органического сорастворителя: на 0.5 и более логариф-

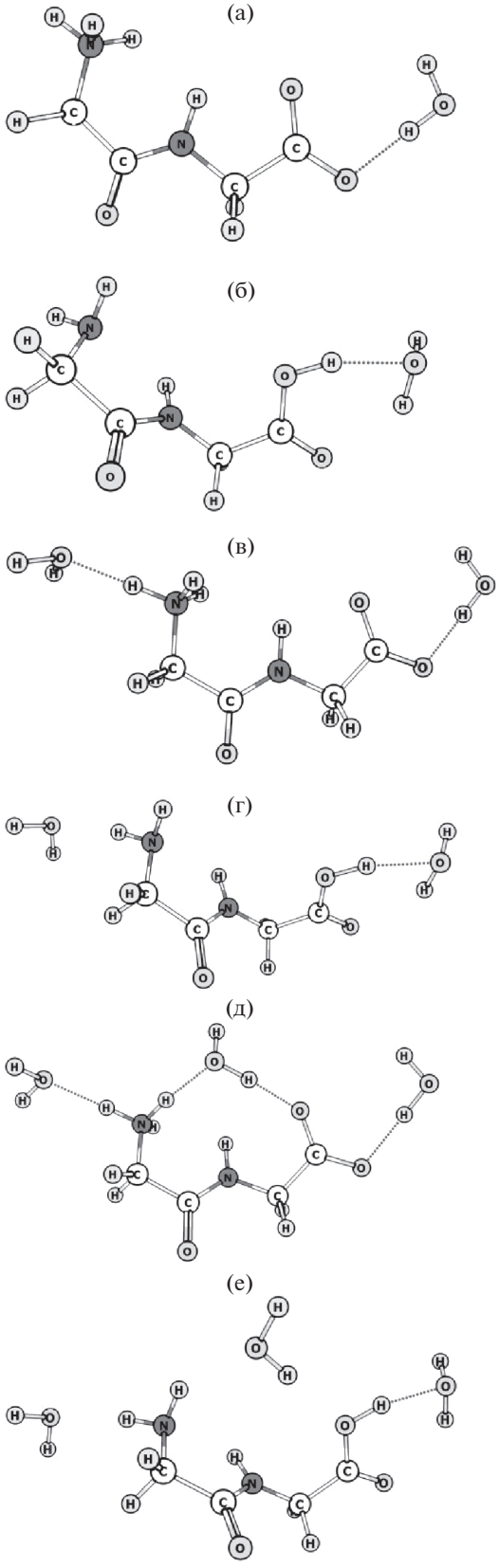

Рис. 6. Оптимизированные структуры комплексов водородной связи цвиттер-ионной (а, в, д) и молекулярной (б, г, е) форм глицилглицина с одной (а, б), двумя (в, г) и тремя (д, е) молекулами воды.

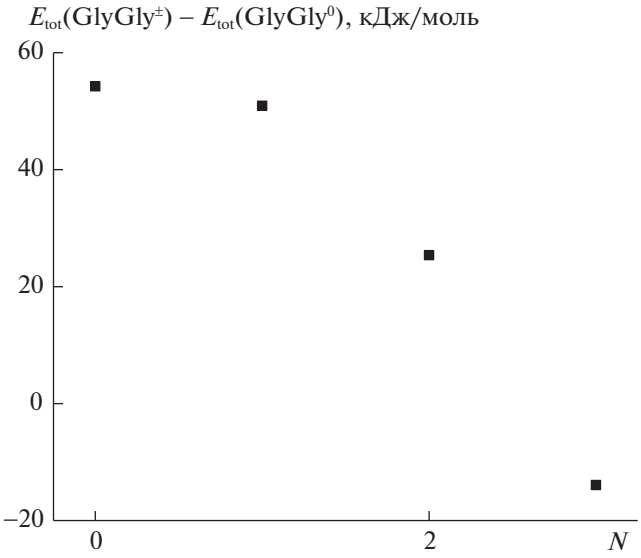

Рис. 7. Зависимость разности расчетной полной энергии комплексов водородной связи цвиттер-ионной и молекулярной форм глицилглицина от количества молекул воды (N), связанных в комплексе.

мических единиц (оценено по точке минимума на зависимостях $pK = f(X_{орг.комп})$). Для процессов диссоциации глицина и глицилглицина в данных растворителях также наблюдается снижение величины pK_2 в области низких концентраций органического компонента. Для процессов диссоциации протонированных аминов в водных растворах ацетонитрила [51, 77], этиленгликоля [77] и диоксана по данным [51] значение pK снижается менее, чем на 0.2 логарифмические единицы, диметилформамида [51] и диоксана по данным [76] – на 0.4 логарифмические единицы. В данных растворителях с первых добавок органического компонента происходит рост значений pK_2 для глицина и глицилглицина.

Если изменение констант диссоциации незаряженных кислот в различных смешанных растворителях происходит однотипно, но отлично от изменения констант диссоциации катионных кислот, то изменение энтальпий реакций диссоциации в водно-органических смесях не зависит от типа диссоциирующего соединения, но зависит от природы растворителя. Как показывает рис. 8, различия в изменении ΔH реакций в разных смешанных растворителях носят не только количественный, но и качественный характер. В водно-этанольных и водно-изопропанольных растворах зависимость $\Delta_{tr}H = f(X_{орг.комп})$ для процессов диссоциации как карбоксильной группы глициний-иона [27, 52, 90, 91], так и протонированной аминогруппы глицина [52, 92] и глицилглицина [90] характеризуется наличием эндотермического максимума в области низких концен-

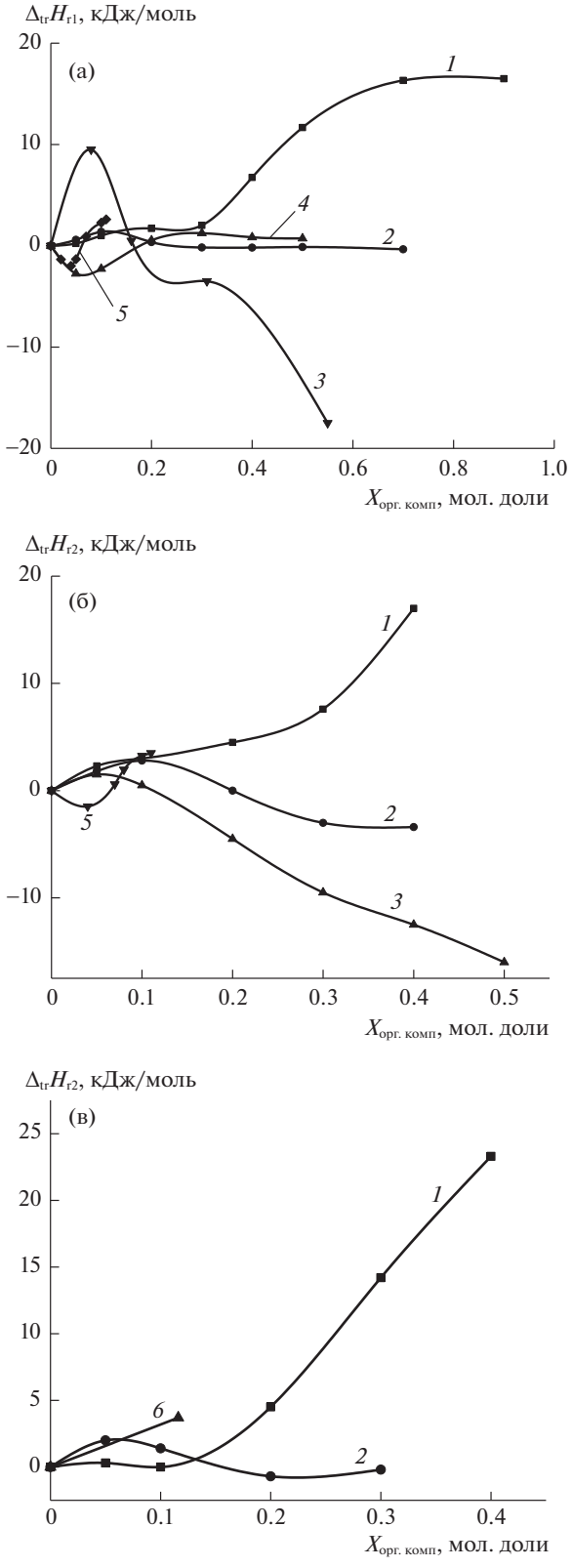

Рис. 8. Изменение энтальпии реакций диссоциации глициний-иона (а), глицина (б) и глицилглицина (в) в водных растворах: *1* – диметилсульфоксида ($I = 0.3$ (а) [27], $I = 0.0$ (б) [97], (в) [92]), *2* – этанола ($I = 0.1$ (а) [27], $I = 0.0$ (б), (в) [92]), *3* – изопропанола ($I = 0.0$ (а), (б) [91]), *4* – ацетона ($I = 0.3$ (а) [27]), *5* – мочевины ($I = 0.0$ (а), (б) [52]), *6* – диоксана ($I = 0.0$ (в) [96]), ($T = 298$).

траций спирта с последующим нарастанием отрицательного значения $\Delta_{tr}H$. Аналогичный вид имеют зависимости изменения энтальпии реакции диссоциации других аминокислот и их катионов в водно-спиртовых смесях [90, 92, 93], а также карбоновых кислот (например, адипиновой кислоты [94]) и протонированных аминов (например, этилендиамина [44]). В смесях воды с мочевиной и ацетоном [27, 52], напротив, диссоциация глициний-иона и глицина сопровождается экзотермическим минимумом (рис. 8а и б). Экзотермический минимум на зависимости $\Delta_{tr}H = f(X_{орг.комп})$ установлен для процесса диссоциации протонированного этилендиамина в водно-ацетоновой среде [95]. В водно-диоксановых смесях диссоциация протонированного этилендиамина характеризуется незначительным увеличением энтальпии реакции [76], также как процесс диссоциации глицилглицина [96] (рис. 8в). В водно-диметилсульфоксидных растворах при малом содержании органического компонента тепловой эффект реакции изменяется незначительно как для процессов диссоциации глициний-иона [27], так и цвиттер-ионов [92, 97], зато в области высоких концентраций диметилсульфоксида наблюдается резкий рост значения энтальпии реакций [92, 96, 97] (рис. 8). Аналогичный характер изменения энтальпии в водно-диметилсульфоксидных смесях наблюдается для процесса диссоциации как катионных кислот (протонированного этилендиамина), так и незаряженных кислот (бензойной кислоты [98]).

Таким образом, обобщение результатов исследований протолитических равновесий глицина и глицилглицина, сопоставление этих данных с работами по изучению кислотно-основных свойств других соединений, демонстрирует различие в изменении констант диссоциации катионных и незаряженных кислот в водно-органических растворах. Характер изменения энтальпии в смешанных растворах, напротив, зависит не от типа диссоциирующего соединения, а от природы органического сорастворителя.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки России (проект FZZW-2023-0008) при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект № МК-923.2022.1.3) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета при поддержке Министерства образования и науки России (соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rai A., Ferrao R., Palma P., et al.* // J. Mater. Chem. B. 2022. № 10. P. 2384. https://doi.org/10.1039/d1tb02617h
2. *Хавинсон В.Х.* // Клиническая медицина. 2020. Т. 98. № 3. С. 165. https://doi.org/10.30629/0023-2149-2020-98-3-165-177
3. *Diaz I., Namkoong J., Qiang Wu J., Giancola G.* // J. Cosmet. Dermatol. 2022. V. 21. № 7. P. 3046. https://doi.org/10.1111/jocd.14544
4. *Wyrzykowski D., Kloska A., Zdrowowicz M. et al.* // Polyhedron. 2022. V. 222. P. 115948. https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115948
5. *Karahan I.H.* // Scientific World J. 2013. V. 10. P. 273953. https://doi.org/10.1155/2013/273953
6. *Sekar R., Jagadesh K.K., Ramesh Bapu G.N.K.* // Transactions of the IMF. 2015. V. 93. № 3. P. 132. https://doi.org/10.1179/0020296715Z.000000000239
7. *Lin S., Chen X., Chen H. et al.* // Engineering. 2022. https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.08.011
8. *Wu G.* // Adv. Exp. Med. Biol. 2022. V. 1354. P. 1. https://doi.org/10.1007/978-3-030-85686-1_1
9. *Baindara P., Mandal S.M.* // Foods. 2022. V. 11. P. 2415. https://doi.org/10.3390/foods11162415
10. *Yudaev P., Chistyakov E.* // Metals. 2022. V. 12. P. 1275. https://doi.org/10.3390/met12081275
11. *Patil S., Pawar P.B., Jadhav S.D., Deshmukh M.B.* // Asian J. Chem. 2013. V. 25. № 17. P. 9442. https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.15018
12. *Malavolta L., Pinto M.R.S., Cuvero J.H., Nakaie C.R.* // Protein Sci. 2006. V. 15. № 6. P. 1476. https://doi.org/10.1110/ps.051956206
13. *Ledwon P., Errante F., Papini A. M. et al.* // Chem. Biodiversity. 2021. V. 18. № 2. e2000833. https://doi.org/10.1002/cbdv.202000833
14. *Kuznetsov V.V., Pavlov L.N., Filatova E.A., Vinokurov E.G.* // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. № 7. P. 1711. https://doi.org/10.1007/s10008-017-3728-7
15. *Masaaki U., Takashi S., Jun S. et al.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. № 10. P. 3653. https://doi.org/10.1246/bcsj.61.3653
16. *Короткин М.Д., Филатова С.М., Дениева З.Г., и др.* // Тонкие химические технологии. 2022. Т. 17. № 1. С. 50. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-50-64
17. *Granovsky A.A.* Firefly computational chemistry program (version 8). http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html
18. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347. https://doi.org/10.1002/jcc.540141112
19. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648. https://doi.org/10.1063/1.464913
20. *Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 6796. https://doi.org/10.1063/1.462569
21. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* Chemcraft – graphical program for working with quantum chemistry computations. http://www.chemcraftprog.com/index.html
22. *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2999. https://doi.org/10.1021/cr9904009
23. *Эйхгорн Г.* Неорганическая химия. Т. 1 / Пер. с англ. под ред. Вольпина М.Е., Яцимирского К.Б. М.: Мир, 1978. 713 с.
24. *Исаева В.А., Молчанов А.С., Кипятков К.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 10. С. 1490. [*Isaeva V.A., Kipyatkov K.A., Grazhdan K.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 10. C. 2024. DOI: 10.1134/S0036024420100155] https://doi.org/10.31857/S0044453720100155
25. *Исаева В.А., Ганичева Н.В., Шарнин В.А.* // Там же. 2002. Т. 76. № 12. С. 2151. [*Isaeva V.A., Ganicheva N.V., Sharnin V.A.* // Ibid. 2002. V. 76. № 12. P. 1953.]
26. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1208. [*Naumov V.V., Isaeva V.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Inorgan. Chem. 2011. V. 56. № 7. P. 1139. DOI: 10.1134/S0036023611070199]
27. *Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 11. С. 1727. [*Isaeva V.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 11. P. 2176. DOI: 10.1134/S003602441811016X] https://doi.org/10.1134/S004445371811016X
28. *Кочергина Л.А., Емельянов А.В., Горболетова Г.Г., Крутова О.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 1. С. 78.
29. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1371. [*Isaeva V.A., Sharnin V.A., Shormanov V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 1997. V. 71. № 8. P. 1226.]
30. *Бычкова С.А., Катровцева А.Н., Козловский Е.В., Васильев В.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 7. С. 16.
31. *Шарнин В.А., Тукумова Н.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 6. С. 24.
32. *Кочергина Л.А., Емельянов А.В., Крутова О.Н.* Там же. 2012. Т. 55. № 11. С. 28.
33. *Кочергина Л.А., Емельянов А.В., Крутова О.Н., Горболетова Г.Г.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1829. [*Kochergina L.A., Emel'yanov A.V., Krutova O.N., Gorboletova G.G.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2007. Т. 81. № 10. С. 1632. https://doi.org/10.1134/S0036024407100160]
34. *Куранова Н.Н., Душина С.В., Шарнин В.А.* // Там же. 2010. Т. 84. № 5. С. 892. [Kuranova N.N., Dushina S.V., Sharnin V.A. // Ibid. 2010. Т. 84. № 5. С. 792. https://doi.org/10.1134/S0036024410050146]
35. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов / Пер. с англ. М.: ИЛ, 1952. – 630 с.
36. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Баранова И.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1421.
37. *Chakravorty S.K., Lahiri S.C.* // J. Indian Chem. Soc. 1987. V. 64. № 7. P. 399.
38. *El-Sherif A.A., Shoukry M.M., Abd Elkarim A.T., Barakat M.H.* // Bioinorg. Chem. Appl. 2014. P. 18. https://doi.org/10.1155/2014/626719

39. *Гессе Ж.Ф., Исаева В.А., Репкин Г.И., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 1. С. 59. [*Gesse Z.F., Isaeva V.A., Repkin G.I., Sharnin V.A.* Russian Journal of Physical Chemistry A. 2012. V. 86. № 1. P. 53. https://doi.org/10.1134/S0036024412010104]
40. *Brunetti A., Lim M., Nancollas G.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 19. P. 5120. https://doi.org/10.1021/ja01021a012
41. *Christensen J.J., Izatt R.M., Wrarhall D.P., Hansen L.D.* // J. Chem. Soc. (A). 1969. № 8. P. 1212. https://doi.org/10.1039/J19690001212
42. *Tsurco E.N., Kuchtenko Yu.S.* // J. Molecular Liquinds. 2014. V. 189. P. 95. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.03.023
43. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 114.
44. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Там же. 1987. Т. 61. № 9. С. 2544.
45. *Кочергина Л.А., Емельянов А.В.* // Там же. 2015. Т. 89. № 4. С. 592. [*Kochergina L.A., Emel'Yanov A.V.* // Ibid. 2015. Т. 89. № 4. С. 580. https://doi.org/10.1134/S0036024415040135] https://doi.org/10.7868/S0044453715040147
46. *El-Sherif A.A.* Coordination Chemistry of Palladium(II) Ternary Complexes with Relevant Biomolecules. In book: Stoichiometry and Research – The Importance of Quantity in Biomedicine. Edited by *A. Innocenti*. ISBN 978-953-51-0198-7. 2012. P. 79. https://doi.org/10.5772/35667
47. *Исаева В.А., Молчанов А.С., Шишкин М.В., Шарнин В.А.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 629. [*Isaeva V.A., Molchanov A.S., Shishkin M.V., Sharnin V.A.*// Russ. J. Inorgan. Chem. 2022. V. 67. № 5. P. 699–704. https://doi.org/10.1134/S0036023622050084] https://doi.org/10.31857/S0044457X22050087
48. *Исаева В.А., Молчанов А.С., Кипятков К.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 16. [*Isaeva V.A., Sharnin V.A., Molchanov A.S., Kipyatkov K.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 1. P. 13. https://doi.org/10.1134/S0036024420010100] https://doi.org/10.31857/S0044453720010100
49. *Martin R.B., Chamberlin M., Edsall J.T.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 2. P. 495. https://doi.org/10.1021/ja01487a064
50. *Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Координац. химия. 1995. Т. 21. № 5. С. 396.
51. *Mui K.K., McBryde W.A.E., Nieboer E.* // Canad. J. Chem. 1974. V. 52. № 10. P. 1821. https://doi.org/10.1139/v74-261
52. *Gao H., Hu X., Lin R.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 346. P. 1. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00397-4
53. *Talukdar H., Rudra S., Kund K.K.* // Canad. J. Chem. 1989. V. 67. № 2. P. 315. https://doi.org/10.1139/v89-052
54. *Исаева В.А., Наумов В.В., Гессе Ж.Ф., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 477. [*Isaeva V.A., Naumov V.V., Gesse Zh.F., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. № 3. P. 396. https://doi.org/10.1134/S0036024409030133]
55. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1208. [*Naumov V.V., Isaeva V.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 7. P. 1139. https://doi.org/10.1134/S0036023611070199]
56. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А., Кузина Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 10. С. 1881. [*Naumov V.V., Isaeva V.A., Sharnin V.A., Kuzina E.N.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 10. P. 1752. https://doi.org/10.1134/S003602441110013X]
57. *Azab H.A., El-Nady A.M., Hamed M.M.A., Ahmed I.T.* // J. Chin. Chem. Soc. 1995. V. 42. № 5. P. 769. https://doi.org/10.1002/jccs.199500103
58. *Srinu B., Kumari V.G., Rao Ch.N., Sailaja B.B.V.* // Chem. Speciat. Bioavailab. 2015. V. 27. № 3. P. 99. https://doi.org/10.1080/09542299.2015.1087161
59. *Zekarias M.T., Hirpaye B.Y., Rao G.N.* // Der Pharma Chemica. 2011. V. 3. № 4. P. 69.
60. *Niazi M.S., Mollin J.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1987. V. 60. № 7. P. 2605. https://doi.org/10.1246/bcsj.60.2605
61. *Курицын Л.Н., Калинина Н.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1855.
62. *Васильев В.П., Гречина Н.К., Рынова Г.Л.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. С. 948.
63. *Koseoglu F., Kilic E., Dogan A.* // Analytic. Biochem. 2000. V. 277. № 2. P. 243. https://doi.org/10.1006/abio.1999.437
64. *Kilic E., Gokce G., Canel E.* // Turk. J. Chem. 2002. V. 26. № 6. P. 843.
65. *Тукумова Н.В., Усачева Т.Р., Алешин С.Н., Шарнин В.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. № 5. С. 41.
66. *Тукумова Н.В., Тхуан Ч.Т.З., Усачева Т.Р., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1988. [*Tukumova N.V., Thuan T.T.D., Usacheva T.R., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 12. P. 2593–2595. https://doi.org/10.1134/S0036024418120452] https://doi.org/10.1134/S0044453718120452
67. *Dey B.P., Lahiri S.C.* // J. Ind. Chem. Soc. 2010. V. 87. № 1. P. 29. https://doi.org/10.5281/zenodo.5775371
68. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. Издание 4-е. М.: Химия, 1971. 456 с.
69. *Bull H.B., Breese K., Ferguson G.L., Swenson C.A.* // Arch. Biochem. Biophys. 1964. V. 104. № 2. P. 297. https://doi.org/10.1016/S0003-9861(64)80017-5
70. *Lilov M., Kirilov P.P.* // J. Solut. Chem. 2018. V. 47. № 5. P. 930. https://doi.org/10.1007/s10953-018-0762-8
71. *Yang J.-Zh., Lu D.-Zh., Deng M. et al.* // Z. Phys. Chem. 1998. B. 205. S. 199. https://doi.org/10.1524/zpch.1998.205.Part_2.199
72. *Al-Sindy L.A., Saleh J.M., Matioob M.H.* // Iraq. J. Sci. 1983. V. 24. № 2. P. 117.
73. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 254.
74. *Курицын Л.Н., Калинина Н.В.* // Там же. 1990. Т. 64. № 1. С. 119.

75. *Sharma S., Shah M.C., Patel N. et al.* // E-J. Chem. 2007. V. 4. № 3. P. 313. https://doi.org/10.1155/2007/978639

76. *Пятачков А.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 11. С. 1329.

77. *Kumar N.V., Rao Gh.N.* // Chem. Speciat. Bioavailab. 2011. V. 23. № 3. P. 169. https://doi.org/10.3184/095422911X13103812647902

78. *Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202.

79. *Nagy P.I., Takacs-Novak K.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 21. P. 4999. https://doi.org/10.1021/ja963512f

80. *Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А.* Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.

81. *Dougherty R.C.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 17. P. 7372. https://doi.org/10.1063/1.477343

82. *Aleksandriiskii V.V., Gamov G.A., Dushina S.V., Sharnin V.A.* // J. Mol. Liq. 2014. V. 199. P. 15. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.07.037

83. *Ke H.W., Rao L., Xu X., Yan Y.J.* // Sci. China Chem. 2010. V. 53. № 2. P. 383. https://doi.org/10.1007/s11426-010-0065-4

84. *Aikens C.M., Gordon M.S.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 39. P. 12835. https://doi.org/10.1021/ja062842p

85. *Balabin R.M.* // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. № 1. P. 20. https://doi.org/10.1021/jz900068n

86. *Аскаров И.Р., Мамарахмонов М.Х., Обидова Ш.А.* // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2021. Т. 84. № 3. URL: https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11452

87. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.

88. *Goro W., Eiko T., Mitsuko O., Mariko N.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982. V. 55. № 10. P. 3064. https://doi.org/10.1246/bcsj.55.3064

89. *Граждан К.В., Гамов Г.А., Душина С.В., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 11. С. 1802. [Grazhdan K.V., Gamov G.A., Dushina S.V., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 11. P. 1679. https://doi.org/10.1134/S0036024412110131]

90. *Gang L., Rui-Sen L., Han-Xing Z.* // Acta Phys-Chim. Sinica. 2000. V. 16. № 2. P. 188. https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20000218

91. *Tsurco E.N., Shihova T.M., Bondarev N.V.* // J. Molecular Liquids. 2002. V. 96–97. P. 425. https://doi.org/10.1016/S0167-7322(01)00364-6

92. *Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 4. С. 495. [*Isaeva V.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 4. P. 710. https://doi.org/10.1134/S0036024422040112] https://doi.org/10.31857/S0044453722040112

93. *Tsurco E.N., Kuchtenko Yu.S.* // J. Molecular Liquids. 2014. V. 189. P. 95. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.03.023

94. *El-Naggar G.A., El-Batouti M., Zaghloul A.A.* // Portugal. Electrochim. Acta. 2000. V. 18. № 2. P. 71. https://doi.org/10.4152/pea.200002071

95. *Трупиков Е.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. № 4. С. 573.

96. *Kuritsyn L.V., Kalinina N.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 1996. V. 70. № 2. P. 347.

97. *Gesse Zh.F., Repkin G.I., Isaeva V.A., Sharnin V.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. V. 110. № 3. P. 1457. https://doi.org/10.1007/s10973-011-2127-z

98. *Rodante F., Rallo F., Fiordiponti P.* // Thermochimica Acta. 1974. V. 9. № 3. P. 269. https://doi.org/10.1016/0040-6031(74)80007-9