ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 9, с. 1248–1253

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК: 541.11:536.7

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СТУПЕНЧАТОЙ ДИССОЦИАЦИИ ГЛИЦИЛ-D-ФЕНИЛАЛАНИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2023 г. О. Н. Крутова[a,*], М. И. Базанов[a], В. В. Черников[a], П. Д. Крутов[a], Р. А. Романов[a], К. А. Фащевский[a]

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

**e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru*

Поступила в редакцию 19.12.2022 г.
После доработки 29.03.2023 г.
Принята к публикации 31.03.2023 г.

Из результатов прямых калориметрических измерений, выполненных на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время, рассчитаны тепловые эффекты кислотной и основной диссоциации дипептида глицил-D-фенилаланина при температуре 298.15 K и трех значениях ионной силы раствора 0.5 моль/л; 0.75 моль/л и 1.0 моль/л на фоне различных по своей природе фоновых электролитов. Рассмотрено влияние природы фоновых электролитов NaCl, $NaClO_4$, $NaNO_3$, KNO_3, $LiNO_3$ на тепловые эффекты ступенчатой диссоциации дипептида. Экстраполяцией на нулевую ионную силу найдены значения стандартных тепловых эффектов ионизации глицил-D-фенилаланина по двум ступеням. Рассчитаны стандартные изменения термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) в процессах кислотной и основной диссоциации дипептида глицил-D-фенилаланина.

Ключевые слова: глицил-D-фенилаланин, пептиды, калориметрия, энтальпия, растворы

DOI: 10.31857/S004445372309011X, **EDN:** XKOQEV

На сегодняшний день многочисленные лекарственные средства на основе пептидов могут применяться в качестве современных и высокоэффективных препаратов. Фармацевтическая композиция для доставки ядерных гормонов и их производных, неглюкагоновых гормонов может быть разработана на основе пептидов и их производных. Короткие дипептиды можно рассматривать как фармацевтически приемлемые носители. В связи с этим термодинамическое изучение физико-химических характеристик процессов кислотно-основного взаимодействия в водных растворах этих биологически активных веществ является крайне актуальной задачей [1–5]. В качестве объекта исследования нами выбран глицил-D-фенилаланин – дипептид, входящий в состав лекарственного препарата “Даларгин” (тирозил-D-аланил-глицил-фенилаланил-лейцил-аргинина диацетат), обладающего антисекреторной активностью, способствующего активации репаративных процессов и ускорению заживления дефектов слизистой оболочки желудочно-кишечного тракта. Наша работа является продолжением исследования по изучению процессов кислотно-основного взаимодействия в водных растворах различных биолигандов [6–8].

Кислотно-основные свойства глицил-D-фенилаланина ($HL^{\pm}$) вследствие его диполярности сильно зависят от pH среды. В водном растворе

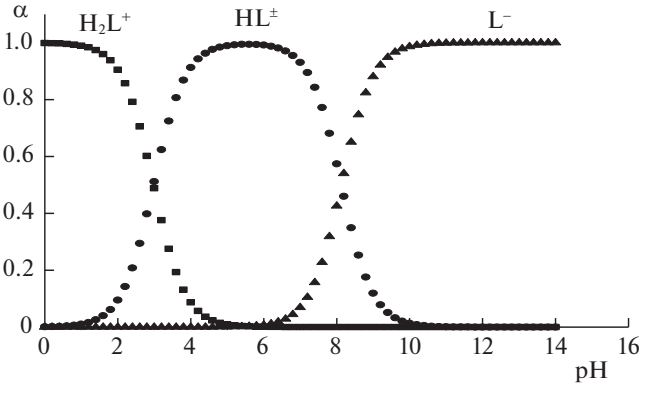
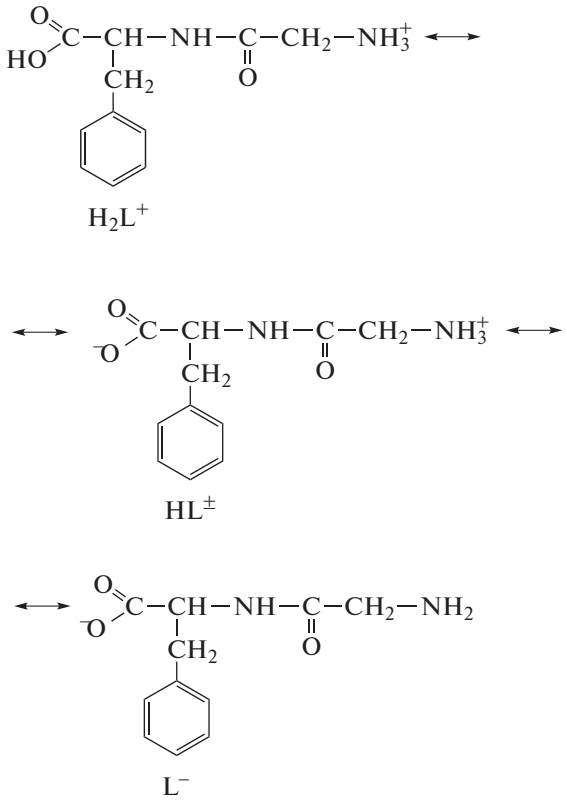


Рис. 1. Диаграмма равновесия в водном растворе глицил-D-фенилаланина $T = 298.15$ K.

глицил-D-фенилаланин диссоциирует по следующей схеме:



Протолитические равновесия в водном растворе глицил-D-фенилаланина могут быть описаны уравнениями типа:

$$H_2L^+ = HL^\pm + H^+, \quad (1)$$

$$HL^\pm = L^- + H^+. \quad (2)$$

В нейтральной среде дипептиды находятся в цвиттер-ионной форме $HL^\pm$. Долевое распределение частиц H_2L^+, $HL^\pm$ и L^- при различных значениях pH среды (рис. 1) указывает на возможность независимого определения тепловых эффектов диссоциации катион-кислоты и цвиттериона дипептида (процессы (1) и (2)). Из диаграммы следует, что в области pH от 1 до 4 присутствуют в растворе только частицы состава $HL^\pm$ и H_2L^+, в области pH от 7 до 11 только L^-, $HL^\pm$, в области pH с 4 до 7 все три частицы. На основании диаграммы равновесий в водном растворе пептида были выбраны концентрационные условия для проведения калориметрического эксперимента.

Константы равновесия этих процессов K_1, K_2 соответственно установлены достаточно надежно [9–14], литературные данные представлены в (табл. 1). Эти работы выполнены при различных значениях ионной силы, на фоне отличающихся по своей природе фоновых электролитов. Поэтому для сопоставления и анализа литературных данных необходимо для каждого значения ионной силы найти наиболее вероятные величины констант диссоциации. Полученные таким образом константы экстраполировали на нулевую ионную силу по методу наименьших квадратов с использованием уравнения с одним индивидуальным параметром [15].

Целью настоящей работы является прямое калориметрическое определение тепловых эффектов диссоциации и нейтрализации глицил-D-фенилаланина в присутствии различных электролитов при нескольких значениях ионной силы и расчет соответствующих стандартных величин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали глицил-D-фенилаланин производства фирмы “РеаХим”, содержание основного компонента 98.8%, без дальнейшей очистки. Калориметрические измерения проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры КМТ-14 и автоматической записью изменения температуры во времени [16, 17]. Работу калориметра проверяли по тепловому эффекту растворения хлорида калия в воде. Согласование экспериментально измеренных величин с наиболее надежными литературными данными [18] свидетельствовало об отсутствии заметных систематических ошибок в работе калориметра. Для поддержания заданного значения ионной силы раствора использовались нитраты калия, натрия и хлорид натрия, приготовленные из перекристаллизованных реактивов марки “х.ч”. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 2×10^{-4} г.

При определении теплового эффекта диссоциации частицы H_2L^+ учитывали, что в системе протекают следующие процессы:

$$HL^\pm - H^+ = L^-, \quad (3)$$

$$HL^\pm + H^+ = H_2L^+, \quad (4)$$

$$H_2O - H^+ = OH^-. \quad (5)$$

Для определения теплового эффекта присоединения протона к карбоксильной группе глицил-D-фенилаланина использовалась следующая методика. Калориметрической жидкостью служил 0.01 М раствор пептида ($pH_{исх}$ 3.6). pH создавался путем введения точного количества фонового электролита. В ампуле находилась точная навеска раствора HNO_3 (с концентрацией 0.5903 моль/кг, 0.6131 моль/л) или HCl (с концентрацией 0.9902 моль/кг, 1.0355 моль/л). После смешения pH растворов был близок к 2.0. Так определяли энтальпии взаимодействия ($\Delta_{см}H_1$) раствора минеральной кислоты с раствором пеп-

тида (табл. 2). Кроме этого, в отдельной серии эксперимента были определены энтальпии разведения ($\Delta_{раз}H_1$). В ампуле находились растворы минеральных кислот (той же концентрации, что и в первой серии эксперимента при определении $\Delta_{см}H_1$), калориметрической жидкостью служили растворы фоновых электролитов. Измерения проводились при значениях ионной силы раствора 0.5 моль/л, 0.75 моль/л и 1.0 моль/л. Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

При определении тепловых эффектов нейтрализации пептида в системе рассматривали следующие процессы:

$$(-H_2O) + HL^{\pm} + OH^- = L^-, \quad (6)$$

$$(H_2O)HL^{\pm} - OH^- = H_2L^+, \quad (7)$$

$$H_2O - OH^- = H^+. \quad (8)$$

Тепловой эффект процесса диссоциации глицил-D-фенилаланина по второй ступени изучали в интервале pH от 10.2 до 8.1. Для этого были измерены тепловые эффекты ($\Delta_{см}H_2$) взаимодействия 0.02 M раствора глицил-D-фенилаланина с растворами бескарбонатных гидроокисей NaOH, LiOH, KOH, приготовленными по обычной методике из реактивов марки “х.ч”. При определении энтальпий разведения ($\Delta_{раз}H_2$) pH раствора фоновых электролитов устанавливали равным исходному значению pH раствора пептида; таким образом, разведение происходило без изменения равновесного состава системы. Для поддержания заданного значения ионной силы в раствор вводилось точное количество NaCl, $NaClO_4$, $NaNO_3$, KNO_3, $LiNO_3$. В исходном растворе pH 8.1 создавался путем добавления необходимого количества соответствующей щелочи. Экспериментальные данные в виде среднеарифметических результатов трех–четырех опытов приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение энтальпии в процессе кислотной диссоциации карбоксильной группы глицил-D-фенилаланина $\Delta_{дис}H(H_2L^+)$ находили по уравнению:

$$\Delta_{дис}H(H_2L^+) = -(\Delta_{см}H_1 - \Delta_{раз}H_1)/\alpha_1, \quad (9)$$

где $\Delta_{см}H_1$ – тепловой эффект взаимодействия раствора минеральной кислоты с раствором пептида; $\Delta_{раз}H_1$ – изменение энтальпии в процессе разведения раствора минеральной кислоты в растворе фонового электролита; α_1 – полнота реакции протонирования частицы $HL^{\pm}$.

Равновесный состав растворов до и после калориметрического опыта рассчитывали с использованием универсальной программы KEV [19]. Расчет показал, что азотная и соляная кислоты вступают в реакцию с цвиттер-ионом по схеме, обратной процессу (1), на 70–80%. Тепловые эффекты диссоциации глицил-D-фенилаланина по первой ступени при различных значениях ионной силы приведены в табл. 2.

Таблица 1. Литературные данные по константам ступенчатой диссоциации глицил-фенилаланина (метод определения – потенциометрическое титрование)

Литература	Среда	T, K	pK_1	pK_2
[9]	0.1 M ($NaNO_3$)	298	3.24	7.92
[10]	0.15 M ($NaClO_4$)	310	2.87	8.03
[11]	0.2 M (KNO_3)	298	2.99	8.08
[12]	0.1 M (KNO_3)	298	3.07	8.96
[13]	0.2 M (KCl)	298	2.99	8.09
[14]	0.1 M (KNO_3)	298	2.983	8.157

Таблица 2. Тепловые эффекты (Дж/мол) взаимодействия 0.01 M раствора глицил-D-фенилаланина с растворами HNO_3 (0.6131 моль/л) и HCl (1.0355 моль/л), тепловые эффекты разведения минеральных кислот в растворах фоновых электролитов и рассчитанные на их основании значения $\Delta_{дис}H(H_2L^+)$ пептида

Электролит	I, моль/л	$\Delta_{см}H_1$	$\Delta_{раз}H_1$	$\Delta_{дис}H(H_2L^+)$
NaCl	0.5	303 ± 120	1200 ± 115	2214 ± 120
	0.75	3150 ± 110	1034 ± 120	2550 ± 130
	1.0	3004 ± 100	627 ± 110	2864 ± 110
$NaNO_3$	0.5	2494 ± 100	711 ± 110	2148 ± 120
	0.75	3104 ± 120	1080 ± 100	2439 ± 130
	1.0	3591 ± 100	1339 ± 110	2714 ± 120
KNO_3	0.5	2268 ± 120	562 ± 120	2048 ± 120
	0.75	2551 ± 100	638 ± 100	2320 ± 100
	1.0	2825 ± 100	706 ± 120	2573 ± 120

Тепловой эффект диссоциации бетаинового протона пептида ($\Delta_{дис}H(HL^{\pm})$) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{дис}H(HL^{\pm}) = \left(\frac{\Delta_{см}H_2/\Delta_{раз}H_2}{m_{HL^{\pm}}}\right) = \left(\frac{\Delta[L^-]}{C_{HL^{\pm}}}\right)\Delta H_6 + \left(\frac{\Delta[H_2L^+]}{C_{HL^{\pm}}}\right)\Delta H_7 + \left(\frac{\Delta[H^+]}{C_{HL^{\pm}}}\right)\Delta H_8 + \Delta H_W, \quad (10)$$

где $\Delta[L^-]$, $\Delta[H_2L^+]$, $\Delta[H^+]$ – разница между конечными и исходными равновесными концентрациями соответствующих частиц; $m_{HL^{\pm}}$ – масса пептида, $C_{HL^{\pm}}$ – концентрация пептида (моль/л).

Так как полнота процесса нейтрализации пептида составляла 99.9%, и, следовательно, вклада-

Таблица 3. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора глицил-D-фенилаланина с растворами KOH, NaOH, LiOH и тепловые эффекты разведения раствора пептида в растворах соответствующих фоновых электролитов $T = 298.15$ K

Электролит	I, моль/л	$-\Delta_{см}H_2$	$-\Delta_{раз}H_2$	$(\Delta_{см}H_2 - -\Delta_{раз}H_2)/\alpha_2$
NaCl (NaOH)	0.5	9373 ± 210	460 ± 110	9833 ± 230
	0.75	8417 ± 230	376 ± 130	8793 ± 250
	1.0	6571 ± 200	1046 ± 130	7617 ± 270
$NaClO_4$ (NaOH)	0.5	9149 ± 190	502 ± 100	9651 ± 260
	0.75	7850 ± 200	627 ± 130	8477 ± 260
	1.0	6374 ± 210	836 ± 110	7210 ± 230
$NaNO_3$ (NaOH)	0.5	8759 ± 200	711 ± 110	9470 ± 270
	0.75	7406 ± 200	836 ± 100	8242 ± 280
	1.0	4995 ± 210	1673 ± 120	6668 ± 260
$LiNO_3$ (LiOH)	0.5	8073 ± 190	2120 ± 120	10 193 ± 260
	0.75	7480 ± 210	1673 ± 130	9153 ± 230
	1.0	6957 ± 180	1339 ± 120	8296 ± 250
KNO_3 (KOH)	0.5	9698 ± 260	815 ± 120	10 513 ± 260
	0.75	8600 ± 210	1027 ± 100	9627 ± 220
	1.0	6693 ± 200	2121 ± 120	8814 ± 220

ми других слагаемых можно пренебречь, то уравнение (10) можно записать в упрощенном виде:

$$\Delta_{дис}H(HL^{\pm}) = (\Delta_{см}H_2 - \Delta_{раз}H_2)/\alpha_2 + \Delta H_w, \quad (11)$$

где $\Delta_{см}H_2$ – тепловой эффект взаимодействия раствора пептида с раствором щелочи; $\Delta_{раз}H_2$ – тепловой эффект разведения раствора пептида в растворе фонового электролита; α_2 – полнота процесса нейтрализации пептида; ΔH_w – тепловой эффект диссоциации воды в растворе фонового электролита.

Величина ΔH_w была взята из работы [20] для фоновых электролитов, использовавшихся в нашей работе. Погрешность определена как стандартное отклонение средней величины из трех–четырех параллельных опытов.

Энтальпии ступенчатой диссоциации глицил-D-фенилаланина при нулевой ионной силе находили по уравнению с одним индивидуальным параметром [15]:

$$\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (12)$$

где ΔH, ΔH° – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при $I = 0$ соответственно, $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически, ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов, b – эмпирический коэффициент.

Для процессов с $\Delta Z^2 = 0$ уравнение (12) принимает вид:

$$\Delta H = \Delta H^\circ + bI. \quad (13)$$

Результаты графической обработки полученных экспериментальных данных по тепловым эффектам диссоциации и нейтрализации глицил-D-фенилаланина представлены на рис. 2, 3. Из них видно, что точки вполне удовлетворительно укладываются на прямые для каждого из фоновых электролитов NaCl, $NaClO_4$, $NaNO_3$, KNO_3, $LiNO_3$, причем отрезки, отсекаемые этими прямыми на оси ординат, дают значения стандартного теплового эффекта. Наиболее вероятные значения стандартных тепловых эффектов находим как среднее арифметическое значений ΔH°, полученных для каждого из фоновых электролитов.

Как видно из рис. 2, рост концентрации NaCl, $NaNO_3$ и KNO_3 вызывает некоторое увеличение эндотермичности процесса кислотной диссоциации дипептида. Однако даже при $I = 1.0$ моль/л различие в энтальпиях диссоциации глицил-D-фенилаланина по первой ступени, найденных на “фоне” NaCl и KNO_3, составляет лишь 300 Дж/моль. Таким образом, можно отметить, что как для алифатических аминокислот, так и для дипептидов не наблюдается существенно различного влияния природы фоновых электролитов на тепловой эффект кислотной диссоциации.

Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации глицил-D-фенилаланина представлены в табл. 4. В работе [21] автор отмечает, что константы равновесия, относящиеся к конечному значению ионной силы, в настоящее время часто используются для расчета изменения стандартной энергии Гиббса и далее – для расчета изменения энтропии. Многочисленные литературные данные показывают также, что стандартные термодинамические функции нередко рассчитываются по концентрационным константам, найденным при ионной силе 0.1, 0.5, 3.0 и т.д. созданной разными фоновыми электролитами.

Мы пересчитали константы на нулевые значения ионной силы раствора с использованием уравнения С. Девиса. Работа выполнена при 298.15 K. Именно эти параметры ($I = 0.0$ моль/л и $T = 298.15$ K) характеризуют стандартное состояние, для которого относятся рассчитанные нами энтропии.

Ступенчатая диссоциация пептидов, как и алифатических аминокислот, сопровождается отрицательным и небольшим по величине изменением энтропии [22–24]. Это существенно отличает диссоциацию аминокислот в водном растворе от ионизации слабых органических кислот [25, 26].

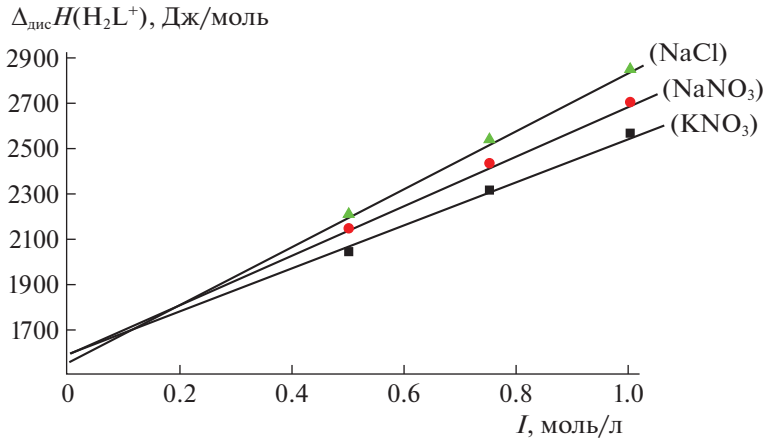


Рис. 2. Определение стандартных тепловых эффектов диссоциации глицил-D-фенилаланина по первой ступени при 298.15 K.

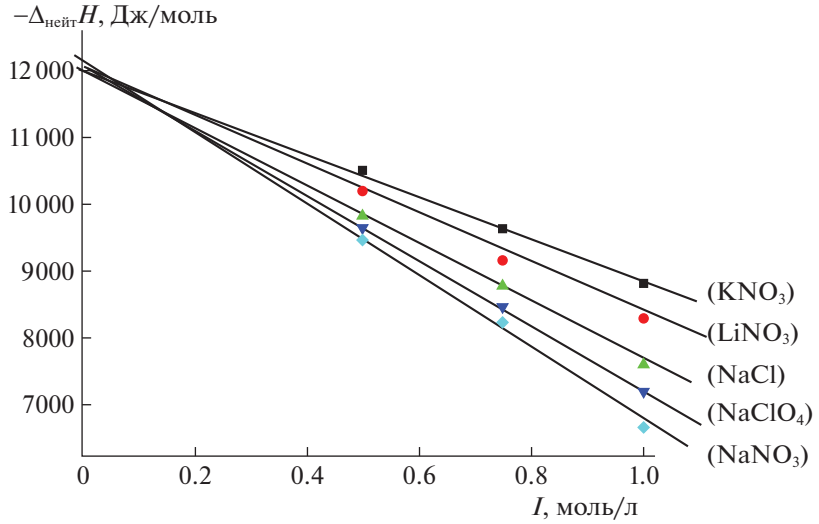


Рис. 3. Определение стандартных тепловых эффектов нейтрализации глицил-D-фенилаланина при 298.15 K (вторая ступень).

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания проект № FZZW-2023-0008. Исследование проводилось с использованием ресурсов Центра совместного использования научного оборудования ISUCT (при поддержке Министерства науки и высшего образования России, грант № (075-15-2021-671).

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики процессов диссоциации и нейтрализации глицил-D-фенилаланина при температуре 298.15 K

Характеристика	Процесс	
	$H_2L^+ = HL^\pm + H^+$	$HL^\pm = L^- + H^+$
$\Delta_r H°$, кДж/моль	1.5 ± 0.26	44.32 ± 0.42
$\Delta_r G°$, кДж/моль	17.00 ± 0.10	46.40 ± 0.10
$\Delta_r S°$, кДж/(моль K)	−51.9 ± 1.0	−6.9 ± 1.4

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sukhareva M.S., Kopeykin P.M., Zharkova M.S., Shamova O.V.* // Medical Academic Journal. 2019. V. 19. № S. P. 180. https://doi.org/10.17816/MAJ191S1180-181

2. *Neklyudov A.D., Denyakina E.K.* // Applied Biochemistry and Microbiology. 2004. V. 40. № 4. P. 370. [*Неклюдов А.Д., Денякина Е.К.* // Прикладная биохи-

мия и микробиология. 2004. Т. 40. № 4. С. 435]. https://doi.org/10.1023/B:ABIM.0000033913.63770

3. *Inozemtsev A.N., Berezhnoy D.S., Fedorova T.N., Stvolinsky S.L.* // Dokl. Biolog. Sciences. 2014. V. 454. № 1. P. 16. [*Иноземцев А.Н., Бережной Д.С., Федорова Т.Н., Стволинский С.Л.* // Докл. АН. 2014. Т. 454. № 5. С. 606]. https://doi.org/10.1134/S0012496614010177
4. *Brel A.K., Lisina S.V., Budaeva Y.N.* // Rus. J. of Organic Chemistry. 2021. V. 57. № 4. P. 540. [*Брель А.К., Лисина С.В., Будаева Ю.Н.* // Журн. орган. химии. 2021. Т. 57. № 4. С. 517]. https://doi.org/10.1134/S1070428021040060
5. *Тюнина Е.Ю., Баранников В.П., Дунаева В.В., Краснов А.В.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 4. С. 479. https://doi.org/10.31857/S0044453722040331
6. *Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 457. https://doi.org/10.1007/s10973017- 6134-6
7. *Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N. et al.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 8. P. 1698. [*Лыткин А.И., Крутова О.Н., Черников В.В., Крутов П.Д., Романов Р.А* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 8. С. 1155]. https://doi.org/10.1134/S0036024422080131
8. *Lytkin A.I., Krutova O.N., Tyunina E.Yu. et al.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 10. P.2053. [*Лыткин А.И., Крутова О.Н., Тюнина Е.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 10. с. 1530]. https://doi.org/10.1134/S0036024421100162
9. *Shoukry M., Khairy E., El-Sherif A.* // Transition Met. Chem. 2002. V. 27. P. 656. https://doi.org/10.1023/A:1019831618658
10. *Nair M., Subbalakshmi G.* // Indian J. Chem. 2000. V. 39A. P. 468.
11. *Agoston C., Jankowska T., Sovago I.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans.1999. P. 3295. https://doi.org/10.1039/a904000e
12. *Kufelnicki A.* // Pol. J. Chem. 1992. V. 66. P. 1077.
13. *Jezowska-Bojczuk M., Kozlowski H., Sovago I. et al.* // Polyhedron. 1991. V. 10. P. 2331. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)86157-4
14. *Brookes G., Pettit L.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. P. 2106. https://doi.org/1039/dt9750002106
15. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Наука, 1982. 262 с.
16. *Krutova O.N., Lytkin A.I., Chernikov V.V. et al.* // J. of Molecular Liquids. 2021. P. 116773. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116773
17. *Tyunina E., Krutova O., Lytkin A.I.* // Thermochimica Acta. 2020. V. 690. P. 178704. https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178704 2020
18. *Parcker W.B.* Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes. Washington: NSRDS-NBS, 1965. B. 2. P. 342.
19. *Meshkov A.N., Gamov G.A.* // Talanta. 2019. V. 198. P. 200–205. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.107
20. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
21. *Васильев В.П.* // Журн. координац. химии. 2004. Т. 30 (1). С. 73.
22. *Гридчин С.Н.* // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 4. С. 563.
23. *Kochergina L.A., Vasil'ev V.P., Krutova O.N.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2008. Т. 82. № 3. С. 348. [*Кочергина Л.А., Васильев В.П., Крутова О.Н.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 426.].
24. *Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N.* // Ibid. 2016. Т. 90. № 8. С. 1530. [*Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н.* // Там же. 2016. Т. 90. № 8. С. 1160]. https://doi.org/10.7868/S0044453716080173
25. *Васильев В.П., Кочергина Л.А.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 1287.
26. *Kochergina L.A., Vasil'ev V.P., Krutov D.V., Krutova O.N.* // Rus. J. of Phys. Chemistry A. 2008. Т. 82. № 4. С. 565. [*Кочергина Л.А., Васильев В.П., Крутов Д.В., Крутова О.Н.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 662].