

УДК 541.49

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ  
 $\text{Nd}^{3+}$  И  $\text{Eu}^{3+}$  С ГЛИЦИЛ-DL-АЛАНИНОМ, ГЛИЦИЛ-DL-ЛЕЙЦИНОМ  
И ГЛИЦИЛ-DL-ТИРОЗИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ  
В ИНТЕРВАЛЕ pH 1.6–7.5

© 2019 г. А. И. Лыткин<sup>1</sup>, В. В. Черников<sup>1</sup>, О. Н. Крутова<sup>1, \*</sup>, П. Д. Крутов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

\*E-mail: [kdvkonkpd@yandex.ru](mailto:kdvkonkpd@yandex.ru)

Поступила в редакцию 01.03.2019 г.

После доработки 25.04.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Калориметрическим методом определены энтальпии комплексообразования ряда дипептидов: глицил-DL-аланина, глицил-DL-лейцина и глицил-DL-тирозина ( $\text{HL}^{\pm}$ ) с ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1 (фоновый электролит  $\text{KNO}_3$ ). Рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов указанных дипептидов с ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  состава  $\text{LnL}^{2+}$  и  $\text{LnHL}^{3+}$  при различных мольных соотношениях [металл] : [лиганд] в интервале pH 1.6–7.5. На основании анализа полученных термодинамических параметров сделано заключение о структуре изучаемых комплексов.

**Ключевые слова:** калориметрия, дипептиды, энтальпии комплексообразования, неодим, европий

DOI: 10.1134/S0044457X19110114

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наметился значительный прогресс в координационной химии лантаноидов [1]. Возрождение интереса связано с возможностью использования реагентов на основе лантаноидов в ряде областей медицины, а также при исследовании новых материалов [2, 3]. В качестве объектов исследования выбраны три дипептида глицинового ряда, так как наша работа продолжает изучение процессов комплексообразования различных биолигандов с лантаноидами [4, 5].

В литературе имеются данные по константам образования комплексов ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  с глицил-DL-аланином, глицил-DL-лейцином и глицил-DL-тирозином [6], константы устойчивости комплексов Nd, Eu, Gd, Ho и Yb с некоторыми ди- и трипептидами были определены методом потенциометрического титрования. Исследования проводили в термостатируемой стеклянной ячейке со стеклянным электродом типа GA-50 при  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ,  $I = 0.1$  (хлорид калия) и соотношениях [металл] : [лиганд] = 2 : 1 и 4 : 1. Авторами получены значения констант для комплексов MeL с участием глицил-DL-аланина, глицил-DL-лейцина и комплексов MeHL с глицил-DL-тирозином в качестве лиганда.

В литературе отсутствуют данные по определению энтальпий образования комплексов ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  с глицил-DL-аланином, глицил-DL-лейцином и глицил-DL-тирозином в водном растворе.

Цель настоящей работы – прямое калориметрическое определение энтальпий процессов комплексообразования  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  с глицил-DL-аланином, глицил-DL-лейцином и глицил-DL-тирозином при 298.15 К,  $I = 0.1$  (на фоне нитрата калия) и различных мольных соотношениях [металл] : [лиганд], а также расчет термодинамических характеристик изучаемых процессов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллические препараты глицил-DL-аланина, глицил-DL-лейцина и глицил-DL-тирозина (все  $\geq 99\%$ ) фирмы “Sigma” (США) без дополнительной очистки. Бескарбонатные растворы KOH и раствор  $\text{HNO}_3$  готовили по обычной методике [7] из реактивов марки “х. ч.”; концентрацию растворов устанавливали обычными титриметрическими методами. Растворы нитратов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  готовили из перекристаллизованных препаратов марки “х. ч.”. Концентрацию  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в растворе определя-

ли комплексонометрическим методом [8]. Для поддержания заданного значения ионной силы использовали перекристаллизованный нитрат калия марки “х. ч.”.

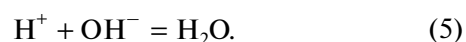
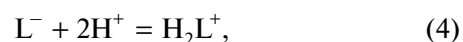
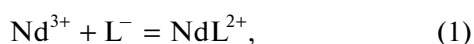
Измерения проводили в калориметре с изотермической оболочкой, оснащенный реакционным сосудом объемом 60 см<sup>3</sup>, с электрической калибровкой при  $t = (293.15 - 308.15) \pm 0.01$  К и  $P = 100.5 \pm \pm 0.7$  кПа и автоматической записью кривой температура–время [9]. В качестве датчика температуры использовали термистор КМТ-14. Термостаивание калориметрической ячейки осуществляли в термостате, снабженном ПИД-регулятором, с точностью 0.002 К. Датчиком температуры термостата служил платиновый термометр сопротивления. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости – 42.83 мл, рабочий объем ампулы – 1–1.6 см<sup>3</sup>, максимальная термометрическая чувствительность калориметрической установки –  $(0.5 - 2) \times 10^{-2}$  Дж/мм шкалы самописца. Относительная погрешность определения теплоты растворения стандартного вещества составляла 0.1–0.3%. Навески взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью  $2 \times 10^{-4}$  г. Работу установки проверяли по интегральным энтальпиям растворения в воде кристаллического хлорида калия и считали ее пригодной для измерения, если определенная в ней величина  $\Delta_{\text{sol}}H_{298.15}(\text{KCl} \infty \text{H}_2\text{O})$  отличалась от стандартной не более чем на 0.3%. В качестве стандартной использовали наиболее надежную в настоящее время величину  $\Delta_{\text{sol}}H_{298.15}(\text{KCl} \infty \text{H}_2\text{O}) = -17.234 \pm 0.018$  кДж/моль, соответствующую стандарту SRM 1655NBS [10]. Тепловое значение калориметра для воды составляло  $87 \pm 12$  Дж/К [11].

Экспериментально измеряли энтальпии процессов образования комплексных частиц в системе  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  с глицил-DL-аланином, глицил-DL-лейцином и глицил-DL-тирозином при температуре 298.15 К и значениях ионной силы 0.1 (KNO<sub>3</sub>). Величину pH контролировали с помощью прибора “Мультитест” ИПЛ-311. Совпадение расчетных и экспериментальных значений pH свидетельствовало о правильности выбора концентрационных условий проведения калориметрического эксперимента.

Расчет энтальпий образования комплексов  $\text{Nd}^{3+}$  или  $\text{Eu}^{3+}$  с дипептидами выполняли по программе “HEAT”, алгоритм которой описан в работах [12, 13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В изучаемой системе возможно протекание следующих реакций:



Аналогичные реакции протекают в системе ион  $\text{Eu}^{3+}$ –дипептид. Процесс (1a) относится к взаимодействию  $\text{Nd}^{3+}$  или  $\text{Eu}^{3+}$  с глицил-DL-тирозином.

Чтобы подобрать необходимые условия для проведения калориметрического опыта, был выполнен предварительный расчет по программе “KEV” [13] с учетом всех протекающих процессов в системе (1)–(5). На основании результатов расчета построены зависимости равновесной концентрации частиц в растворе от pH при различных соотношениях [металл] : [лиганд]. Измерен суммарный тепловой эффект. Вклад процесса (2) в суммарный тепловой эффект не превышал 8%.

В калориметрический стакан помещали раствор нитрата неодима(III) или нитрата европия(III) концентрации 0.004736 моль/л объемом 40.02 мл с заданным значением ионной силы. В ампуле находился раствор КПер исходной концентрации 0.41152 моль/кг раствора. Были также измерены теплоты разведения КПер в растворах фонового электролита. Экспериментальные данные по суммарным тепловым эффектам для систем глицил–DL-аланин–неодим(III) (европий(III)) представлены в табл. 1 и 2 соответственно.

На основании полученного массива данных рассчитывали теплоты реакций комплексообразования, удовлетворяющие минимуму функции:

$$F = \sum_{i=1}^n (\Delta_r H_i^{\text{эксп}} - \Delta_r H_i^{\text{расч}})^2 \omega_i^2 \rightarrow \min, \quad (6)$$

где  $\Delta_r H_i^{\text{эксп}}$  – экспериментально измеренные энтальпии,  $\Delta_r H_i^{\text{расч}}$  – энтальпии, рассчитанные по уравнению:

$$\Delta_r H_i^{\text{расч}} = (\Delta[\text{HL}^\pm] \Delta_r H_3 + \Delta[\text{NdL}^{2+}] \Delta_r H_1 + \Delta[\text{NdOH}^{2+}] \Delta_r H_2 + \Delta[\text{OH}^-] \Delta_r H_w), \quad (7)$$

где  $\Delta[\text{NdL}^{2+}]$ ,  $\Delta[\text{NdOH}^{2+}]$  и  $\Delta[\text{HL}^\pm]$  – разность конечных и начальных равновесных концентраций соответствующих частиц;  $\Delta_r H_3$ ,  $\Delta_r H_1$ ,  $\Delta_r H_2$  – энтальпии (кДж/моль) процессов (1)–(3);  $n$  – число опытов;  $\omega_i$  – весовой множитель, определяемый по соотношению:

$$\omega_i = A/\sigma_i^2, \quad (8)$$

**Таблица 1.** Тепловые эффекты взаимодействия  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  (концентрация 0.004763 моль/л раствора) с растворами КРер (исходная концентрация 0.4325 моль/кг раствора глицил-DL-аланина) при 298 К и ионной силе  $I = 0.1$ 

$m(\text{КРер}), \text{г}$	$c^0(\text{H}) \times 10^{-5}, \text{моль/л}$	$c^0(\text{Рер}) \times 10^{-3}, \text{моль/л}$	$c^0(\text{Nd}) \times 10^{-3}, \text{моль/л}$	$-\Delta_{\text{mix}}H, \text{кДж/моль}$
0.1017	1.4770	1.1322		$32.00 \pm 0.20$
0.1037	1.4137	1.0798	4.7630	$32.41 \pm 0.27$
0.1062	1.4327	1.0954		$32.62 \pm 0.25$
0.2025	2.6337	2.0826		$33.01 \pm 0.18$
0.2035	2.6780	2.1191	4.7680	$33.22 \pm 0.28$
0.2067	2.7192	2.15294		$33.26 \pm 0.22$
0.3002	3.7037	3.1265		$33.45 \pm 0.25$
0.3101	3.8291	3.2296	4.7860	$34.12 \pm 0.21$
0.3697	3.9281	3.2255		$34.51 \pm 0.23$
0.4172	6.7593	4.2408		$35.12 \pm 0.20$
0.4252	6.8339	4.2199	4.7892	$35.44 \pm 0.25$
0.4361	6.9317	4.3345		$36.16 \pm 0.22$

**Таблица 2.** Тепловые эффекты взаимодействия  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  (концентрация 0.004698 моль/л раствора) с растворами КРер (исходная концентрация 0.4352 моль/кг раствора глицил-DL-аланина) при 298 К и ионной силе  $I = 0.1$ 

$m(\text{КРер}), \text{г}$	$c^0(\text{H}) \times 10^{-5}, \text{моль/л}$	$c^0(\text{Рер}) \times 10^{-3}, \text{моль/л}$	$c^0(\text{Eu}) \times 10^{-3}, \text{моль/л}$	$-\Delta_{\text{mix}}H, \text{кДж/моль}$
0.1027	1.2017	1.0699		$36.0 \pm 0.25$
0.1061	1.2445	1.1050	4.6920	$36.62 \pm 0.27$
0.1052	1.3595	1.1997		$37.01 \pm 0.22$
0.2254	2.8288	2.2430		$37.52 \pm 0.15$
0.2264	2.8681	2.3575	4.6960	$38.31 \pm 0.28$
0.2237	2.9079	2.2258		$39.15 \pm 0.20$
0.3552	4.5465	3.4905		$39.81 \pm 0.25$
0.3522	4.5818	3.3551	4.6950	$40.48 \pm 0.22$
0.3541	4.3326	3.4790		$40.53 \pm 0.21$
0.4120	6.8194	4.2902		$41.42 \pm 0.25$
0.4125	6.8738	4.1705	4.6982	$41.35 \pm 0.29$
0.4122	6.9206	4.1679		$41.80 \pm 0.28$

**Таблица 3.** Термодинамические характеристики образования комплексов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  с глицил-DL-аланином (L), глицил-DL-лейцином ( $\text{L}^*$ ) и глицил-DL-тирозином ( $\text{L}^{**}$ ) при  $I = 0.1$  (нитрат калия) и  $T = 298.15 \text{ К}$ 

Процесс	$\lg\beta$	$-\Delta_rH, \text{кДж/моль}$	$\Delta_rS, \text{Дж/(моль К)}$
$\text{Nd}^{3+} + \text{L}^- = \text{NdL}^{2+}$	$2.30 \pm 0.05$	$3.51 \pm 0.33$	$32.3 \pm 2.3$
$\text{Nd}^{3+} + \text{L}^{-*} = \text{NdL}^{2+*}$	$2.40 \pm 0.05$	$4.21 \pm 0.33$	$31.8 \pm 2.3$
$\text{Nd}^{3+} + \text{L}^{-**} = \text{NdHL}^{2+**}$	$2.70 \pm 0.05$	$2.01 \pm 0.33$	$44.9 \pm 2.3$
$\text{Eu}^{3+} + \text{L}^- = \text{EuL}^{2+}$	$2.60 \pm 0.05$	$3.91 \pm 0.33$	$36.6 \pm 2.3$
$\text{Eu}^{3+} + \text{L}^{-*} = \text{EuL}^{2+*}$	$2.45 \pm 0.05$	$4.52 \pm 0.33$	$31.7 \pm 2.3$
$\text{Eu}^{3+} + \text{L}^{-**} = \text{EuHL}^{2+**}$	$2.85 \pm 0.05$	$2.41 \pm 0.33$	$46.5 \pm 2.3$

где  $A$  — произвольное число, позволяющее выбрать удобное для расчета значение  $\omega_i$ ;  $\sigma_i^2$  — дисперсия.

Расчет энтальпий реакций образования выполняли по программе “НЕАТ” [13]. На основа-

нии экспериментальных данных были рассчитаны среднеарифметические значения тепловых эффектов по результатам трех–четырёх опытов. Для расчета доверительного интервала среднего значения  $\Delta H$  критерий Стьюдента  $t_\alpha = 3.18$  был взят при доверительной вероятности 0.95.

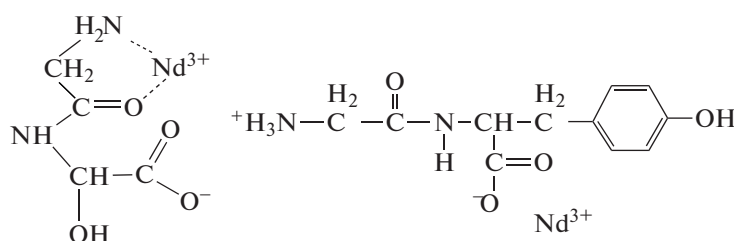


Рис. 1. Предполагаемые структурные формулы комплексов состава  $\text{NdL}^{2+}$  и  $\text{NdHL}^{2+}$ .

Наиболее вероятные значения констант ступенчатой диссоциации глицил-DL-аланина, глицил-DL-лейцина и глицил-DL-тирозина представлены в работах [14–20], измерения были выполнены при  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $I = 0.1$  ( $\text{KNO}_3$ ). Гидролиз ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  и энтальпии процесса (2) учитывали по данным [21], энтальпии процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах глицил-DL-аланина, глицил-DL-лейцина и глицил-DL-тирозина – по данным [22, 23], термодинамические параметры диссоциации воды взяты из работы [24].

Термодинамические характеристики процессов комплексообразования  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  с глицил-DL-аланином, глицил-DL-лейцином и глицил-DL-тирозином в водном растворе найдены при совместном использовании результатов термодинамических измерений и данных по константам комплексообразования (табл. 3).

Строение дипептидов обуславливает возможность образования самых различных форм комплексных соединений с ионами металлов [25–30]. Так, по данным рентгеноструктурного анализа, только карбоксильная группа может давать девять форм связывания молекулы с ионом металла. Присутствие аминогруппы позволяет образовывать хелатные комплексы, а при наличии дополнительных донорных групп в боковой цепи количество возможных форм возрастает.

Для комплексов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  с глицил-DL-аланином и глицил-DL-лейцином наиболее вероятный тип координации – через атом азота аминогруппы глицинового остатка дипептида и атом кислорода пептидной связи; образуется пятичленный хелатный узел (рис. 1). Для  $f$ -элементов поведение при комплексообразовании аналогично  $d$ -элементам, и данный тип координации, когда ион металла способен вытеснить протон аминогруппы, был отмечен в работах [31, 32]. Для комплексов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  с глицил-DL-тирозином образование комплекса состава  $[\text{LnHL}]^{3+}$  обусловлено наличием фенольного кольца в молекуле дипептида. Небольшие энтальпии процессов (1a) (табл. 3) свидетельствуют о монодентатной координации пептида при образовании комплексов  $[\text{LnHL}]^{3+}$  с участием карбоксильных групп

пептида. При протонировании комплекса связи по азоту аминогруппы блокируются, и координация идет только по кислороду карбоксильной группы, что вызывает изменение энтальпийных характеристик по сравнению с комплексами состава  $\text{LnL}^{2+}$ . Предположение о возможной координации лиганда в комплексе  $[\text{LnHL}]^{3+}$  посредством карбоксильной группы и двух атомов кислорода пептидных групп не подтверждается полученными нами термодинамическими данными. Изученные ранее [33] процессы комплексообразования с дикарбоновыми кислотами с формированием 6- и 7-членных циклов при участии ацидогрупп более эндотермичны по сравнению с процессом (1a) и сопровождаются положительными величинами  $\Delta_r S^\circ \sim 150 \text{ Дж}/(\text{моль K})$ .

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИГХТУ (ЦКП ИГХТУ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kremera C., Torresa J., Dom'inguez S. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. P. 567. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.07.004>
2. *Woods M., Kovacs Z., Sherr A.D.* // *J. Supramolecular Chem.* 2002. V. 2. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S1472-7862\(02\)00072-2](https://doi.org/10.1016/S1472-7862(02)00072-2)
3. *Bianchi A., Calabi L., Corana F. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 204. P. 309. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00237-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00237-4)
4. *Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2018. Т. 88. № 5. С. 811.
5. *Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 6. С. 986.
6. *Feige P., Mocker D., Dreyer R. et al.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. V. 35. № 9. P. 3269. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(73\)80029-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(73)80029-6)
7. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.

8. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Аналитическая химия. Лабораторный практикум. М.: Дрофа, 2004. 328 с.
9. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 457.
10. Kilday M.V. // J. Research. N. B. S. 1980. V. 85. № 6. P. 467.
11. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. // Термохимия. Ч. 1. М.: Изд-во МГУ, 1964. С. 300.
12. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. С. 81.
13. Meshkov A.N., Gamov G.A. // Talanta. 2019. V. 198. P. 200.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.107>
14. Nair M., Subbalakshmi G. // J. Indian Chem. Soc. 2000. V. 122. № 33. P. 8091.  
<https://doi.org/10.1021/ja000502c>
15. Shoukry M., Khairy E., El-Sherif A. // Trans. Met. Chem. 2002. V. 27. № 6. P. 656.  
<https://doi.org/10.1023/A:1019831618658>
16. Conato C., Ferrari S., Remell M. // Polyhedron. 2001. V. 20. № 7–8. P. 615.  
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00713-6](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00713-6)
17. Pallade D., Gannova Y. // Coord. Chem. 2003. V. 29. № 2. P. 110.  
<https://doi.org/10.1023/A:1022338101679>
18. Mohamed M. // J. Coord. Chem. 2003. V. 56. № 9. P. 745.  
<https://doi.org/10.1080/0095897031000110619>
19. El-Sherif A., Shoukry M., Edlik R. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2003. № 7. P. 1425.  
<https://doi.org/10.1039/B212104B>
20. Nair M., Subbalakshmi G. // Indian J. Chem. 2000. V. 39A. P. 468.
21. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1978. С. 46.
22. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 4. С. 513.
23. Gridchin S.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. Т. 90. № 11. С. 2170.
24. Васильев В.П., Шеханова Л.Д. Калориметрическое определение теплоты ионизации воды в присутствии различных электролитов // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
25. Горболетова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 5. С. 684.
26. Горболетова Г.Г., Метлин А.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 11. С. 1720.
27. Cisnetti F., Lebrun C., Delangle P. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 3560.  
<https://doi.org/10.1039/c003060k>
28. Prell J.S., Flick T.G., Oomen J. et al. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 854.
29. Илакин В.С., Штырлин В.Г., Захаров А.В., Конькин А.Л. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 3. С. 377.
30. Nagy N.V., Szabo-Planka T., Rockenbauer A. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 5227.
31. Ciunik Z., Clowaiak T. // Inorg. Chim. Acta. V. 44. № 1. P. 249.  
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)91023-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91023-5)
32. Davies H.O., Cillard R.D., Hursthouse M.B., Lehman A. // Chem. Soc. Chem. Commun. 1993. № 9. P. 1137.  
<https://doi.org/10.1039/c39930001137>
33. Орлова Т.Д., Катровцева А.В., Бычкова С.А., Фам Тху Лан // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 275.