

УДК: 541.11:536.7

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

© 2023 г. О. Н. Крутова<sup>a,\*</sup>, М. И. Базанов<sup>a</sup>, В. В. Черников<sup>a</sup>, П. Д. Крутов<sup>a</sup>,  
Р. А. Романов<sup>a</sup>, К. А. Фашевский<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*e-mail: [kdvkonkpd@yandex.ru](mailto: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 К 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<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub> 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.

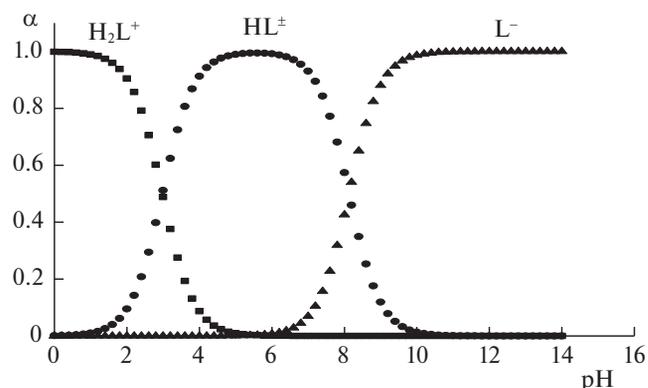
**Ключевые слова:** глицил-D-фенилаланин, пептиды, калориметрия, энтальпия, растворы

**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-

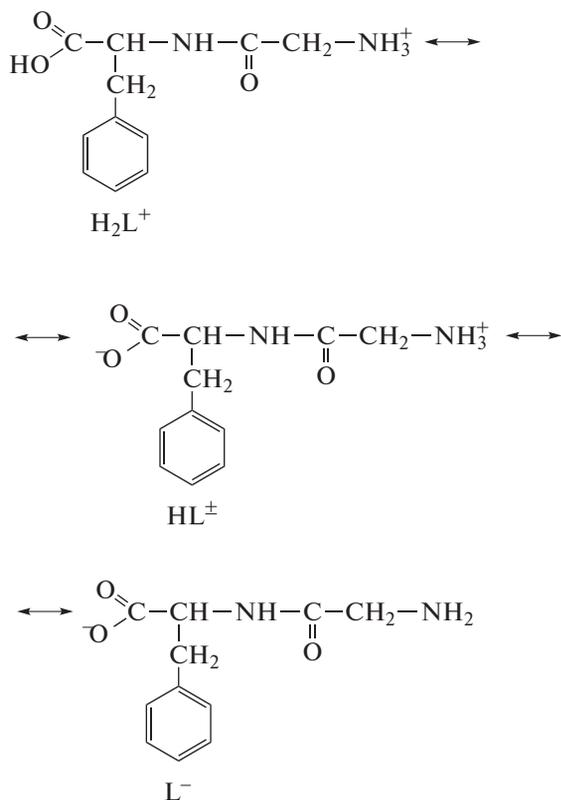
кишечного тракта. Наша работа является продолжением исследования по изучению процессов кислотно-основного взаимодействия в водных растворах различных биолигандов [6–8].

Кислотно-основные свойства глицил-D-фенилаланина (HL<sup>±</sup>) вследствие его дипольности сильно зависят от pH среды. В водном растворе

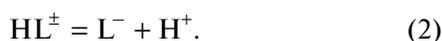
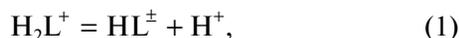


**Рис. 1.** Диаграмма равновесия в водном растворе глицил-D-фенилаланина  $T = 298.15$  К.

глицил-D-фенилаланин диссоциирует по следующей схеме:



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



В нейтральной среде дипептиды находятся в цвиттер-ионной форме  $\text{HL}^\pm$ . Долевое распределение частиц  $\text{H}_2\text{L}^+$ ,  $\text{HL}^\pm$  и  $\text{L}^-$  при различных значениях pH среды (рис. 1) указывает на возможность независимого определения тепловых эффектов диссоциации катион-кислоты и цвиттер-иона дипептида (процессы (1) и (2)). Из диаграммы следует, что в области pH от 1 до 4 присутствуют в растворе только частицы состава  $\text{HL}^\pm$  и  $\text{H}_2\text{L}^+$ , в области pH от 7 до 11 только  $\text{L}^-$ ,  $\text{HL}^\pm$ , 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

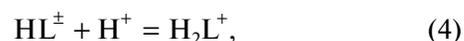
данных необходимо для каждого значения ионной силы найти наиболее вероятные величины констант диссоциации. Полученные таким образом константы экстраполировали на нулевую ионную силу по методу наименьших квадратов с использованием уравнения с одним индивидуальным параметром [15].

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  $2 \times 10^{-4}$  г.

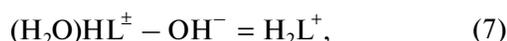
При определении теплового эффекта диссоциации частицы  $\text{H}_2\text{L}^+$  учитывали, что в системе протекают следующие процессы:



Для определения теплового эффекта присоединения протона к карбоксильной группе глицил-D-фенилаланина использовалась следующая методика. Калориметрической жидкостью служил 0.01 М раствор пептида (pH<sub>исх</sub> 3.6). pH создавался путем введения точного количества фонового электролита. В ампуле находилась точная навеска раствора  $\text{HNO}_3$  (с концентрацией 0.5903 моль/кг, 0.6131 моль/л) или  $\text{HCl}$  (с концентрацией 0.9902 моль/кг, 1.0355 моль/л). После смешения pH растворов был близок к 2.0. Так определяли энтальпии взаимодействия ( $\Delta_{\text{см}}H_1$ ) раствора минеральной кислоты с раствором пеп-

тида (табл. 2). Кроме этого, в отдельной серии эксперимента были определены энтальпии разведения ( $\Delta_{\text{раз}}H_1$ ). В ампуле находились растворы минеральных кислот (той же концентрации, что и в первой серии эксперимента при определении  $\Delta_{\text{см}}H_1$ ), 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:



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 ( $\Delta_{\text{см}}H_2$ ) взаимодействия 0.02 М раствора глицил-D-фенилаланина с растворами бескарбонатных гидроокисей NaOH, LiOH, KOH, приготовленными по обычной методике из реактивов марки "х.ч.". При определении энтальпий разведения ( $\Delta_{\text{раз}}H_2$ ) 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<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>. В исходном растворе pH 8.1 создавался путем добавления необходимого количества соответствующей щелочи. Экспериментальные данные в виде среднеарифметических результатов трех–четырёх опытов приведены в табл. 3.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение энтальпии в процессе кислотной диссоциации карбоксильной группы глицил-D-фенилаланина  $\Delta_{\text{дис}}H(\text{H}_2\text{L}^+)$  находили по уравнению:

$$\Delta_{\text{дис}}H(\text{H}_2\text{L}^+) = -(\Delta_{\text{см}}H_1 - \Delta_{\text{раз}}H_1)/\alpha_1, \quad (9)$$

где  $\Delta_{\text{см}}H_1$  – тепловой эффект взаимодействия раствора минеральной кислоты с раствором пептида;  $\Delta_{\text{раз}}H_1$  – изменение энтальпии в процессе разведения раствора минеральной кислоты в растворе фонового электролита;  $\alpha_1$  – полнота реакции протонирования частицы  $\text{HL}^\pm$ .

Равновесный состав растворов до и после калориметрического опыта рассчитывали с использованием универсальной программы KEV [19]. Расчет показал, что азотная и соляная кислоты

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

Литература	Среда	T, K	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>
[9]	0.1 М (NaNO <sub>3</sub> )	298	3.24	7.92
[10]	0.15 М (NaClO <sub>4</sub> )	310	2.87	8.03
[11]	0.2 М (KNO <sub>3</sub> )	298	2.99	8.08
[12]	0.1 М (KNO <sub>3</sub> )	298	3.07	8.96
[13]	0.2 М (KCl)	298	2.99	8.09
[14]	0.1 М (KNO <sub>3</sub> )	298	2.983	8.157

**Таблица 2.** Тепловые эффекты (Дж/мол) взаимодействия 0.01 М раствора глицил-D-фенилаланина с растворами HNO<sub>3</sub> (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  $\Delta_{\text{дис}}H(\text{H}_2\text{L}^+)$  пептида

Электродит	I, моль/л	$\Delta_{\text{см}}H_1$	$\Delta_{\text{раз}}H_1$	$\Delta_{\text{дис}}H(\text{H}_2\text{L}^+)$
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 <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub>	0.5	2268 ± 120	562 ± 120	2048 ± 120
	0.75	2551 ± 100	638 ± 100	2320 ± 100
	1.0	2825 ± 100	706 ± 120	2573 ± 120

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.

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

$$\Delta_{\text{дис}}H(\text{HL}^\pm) = \left( \frac{\Delta_{\text{см}}H_2/\Delta_{\text{раз}}H_2}{m_{\text{HL}^\pm}} \right) = \left( \frac{\Delta[\text{L}^-]}{C_{\text{HL}^\pm}} \right) \Delta H_6 + \left( \frac{\Delta[\text{H}_2\text{L}^+]}{C_{\text{HL}^\pm}} \right) \Delta H_7 + \left( \frac{\Delta[\text{H}^+]}{C_{\text{HL}^\pm}} \right) \Delta H_8 + \Delta H_w, \quad (10)$$

где  $\Delta[\text{L}^-]$ ,  $\Delta[\text{H}_2\text{L}^+]$ ,  $\Delta[\text{H}^+]$  – разница между конечными и исходными равновесными концентрациями соответствующих частиц;  $m_{\text{HL}^\pm}$  – масса пептида,  $C_{\text{HL}^\pm}$  – концентрация пептида (моль/л).

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

**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  $T = 298.15$  К

Элек- тролит	$I$ , моль/л	$-\Delta_{\text{см}}H_2$	$-\Delta_{\text{раз}}H_2$	$(\Delta_{\text{см}}H_2 -$ $-\Delta_{\text{раз}}H_2)/\alpha_2$
NaCl (NaOH)	0.5	$9373 \pm 210$	$460 \pm 110$	$9833 \pm 230$
	0.75	$8417 \pm 230$	$376 \pm 130$	$8793 \pm 250$
	1.0	$6571 \pm 200$	$1046 \pm 130$	$7617 \pm 270$
NaClO <sub>4</sub> (NaOH)	0.5	$9149 \pm 190$	$502 \pm 100$	$9651 \pm 260$
	0.75	$7850 \pm 200$	$627 \pm 130$	$8477 \pm 260$
	1.0	$6374 \pm 210$	$836 \pm 110$	$7210 \pm 230$
NaNO <sub>3</sub> (NaOH)	0.5	$8759 \pm 200$	$711 \pm 110$	$9470 \pm 270$
	0.75	$7406 \pm 200$	$836 \pm 100$	$8242 \pm 280$
	1.0	$4995 \pm 210$	$1673 \pm 120$	$6668 \pm 260$
LiNO <sub>3</sub> (LiOH)	0.5	$8073 \pm 190$	$2120 \pm 120$	$10193 \pm 260$
	0.75	$7480 \pm 210$	$1673 \pm 130$	$9153 \pm 230$
	1.0	$6957 \pm 180$	$1339 \pm 120$	$8296 \pm 250$
KNO <sub>3</sub> (KOH)	0.5	$9698 \pm 260$	$815 \pm 120$	$10513 \pm 260$
	0.75	$8600 \pm 210$	$1027 \pm 100$	$9627 \pm 220$
	1.0	$6693 \pm 200$	$2121 \pm 120$	$8814 \pm 220$

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

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

где  $\Delta_{\text{см}}H_2$  – тепловой эффект взаимодействия раствора пептида с раствором щелочи;  $\Delta_{\text{раз}}H_2$  – тепловой эффект разведения раствора пептида в растворе фонового электролита;  $\alpha_2$  – полнота процесса нейтрализации пептида;  $\Delta H_w$  – тепловой эффект диссоциации воды в растворе фонового электролита.

Величина  $\Delta H_w$  была взята из работы [20] для фоновых электролитов, использовавшихся в нашей работе. Погрешность определена как стандартное отклонение средней величины из трех–четырёх 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  $\Delta H$ ,  $\Delta H^\circ$  – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при  $I = 0$  соответственно,  $\Psi(I)$  – функция ионной силы, вычисленная теоретически,  $\Delta Z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов,  $b$  – эмпирический коэффициент.

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

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

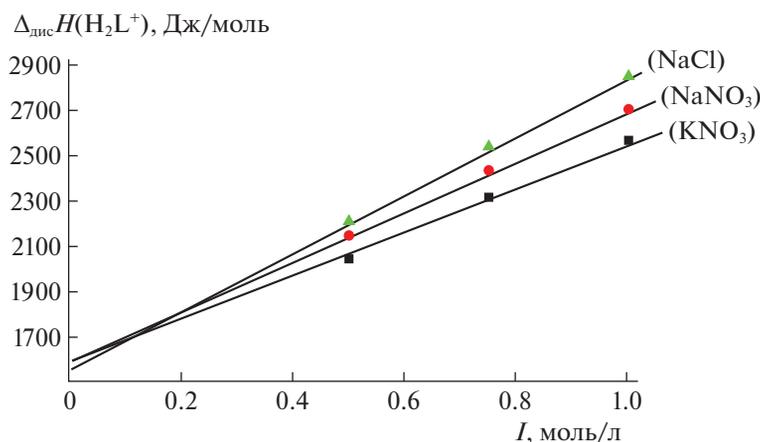
Результаты графической обработки полученных экспериментальных данных по тепловым эффектам диссоциации и нейтрализации глицил-D-фенилаланина представлены на рис. 2, 3. Из них видно, что точки вполне удовлетворительно укладываются на прямые для каждого из фоновых электролитов NaCl, NaClO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>, причем отрезки, отсекаемые этими прямыми на оси ординат, дают значения стандартного теплового эффекта. Наиболее вероятные значения стандартных тепловых эффектов находим как среднее арифметическое значений  $\Delta H^\circ$ , полученных для каждого из фоновых электролитов.

Как видно из рис. 2, рост концентрации NaCl, NaNO<sub>3</sub> и KNO<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>, 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.

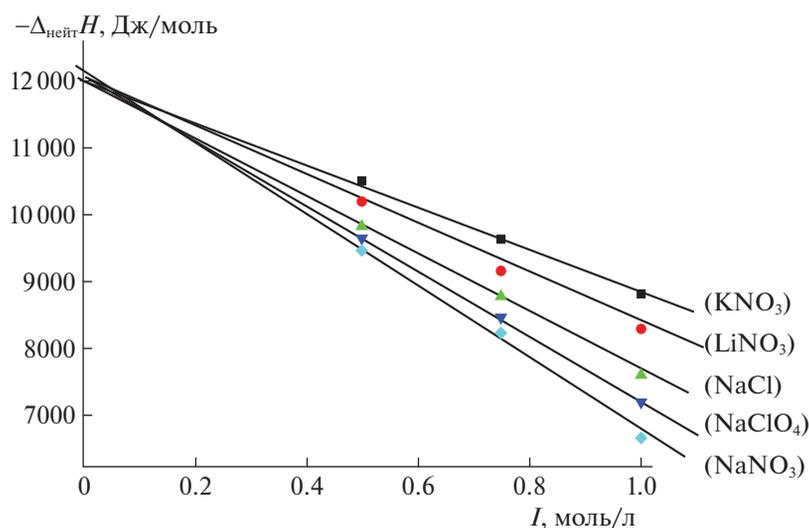
Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации глицил-D-фенилаланина представлены в табл. 4. В работе [21] автор отмечает, что константы равновесия, относящиеся к конечному значению ионной силы, в настоящее время часто используются для расчета изменения стандартной энергии 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 К. Именно эти параметры ( $I = 0.0$  моль/л и  $T = 298.15$  К) 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 К.



**Рис. 3.** Определение стандартных тепловых эффектов нейтрализации глицил-D-фенилаланина при 298.15 К (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 К

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

#### 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 биохимия]

- мия и микробиология. 2004. Т. 40. № 4. С. 435].  
<https://doi.org/10.1023/B:AVIM.0000033913.63770>
3. *Inozemtsev A.N., Berezhnoy D.S., Fedorova T.N., Stvo-linsky S.L.* // Dokl. Biol. 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](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.* // Thermochemica Acta. 2020. V. 690. P. 178704.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178704>
  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].