

УДК 544.3.032.4:547.466

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППЫ
И УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАДИКАЛОВ АМИНОКИСЛОТ
L-АЛАНИНА И ГЛИЦИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ NaCl, KCl
И МОЧЕВИНЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ****В.П. Королёв^{1,2}, О.А. Антонова^{1,2}, А.Л. Серебрякова^{1,2}**¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, РАН, Иваново, Россия

E-mail: korolev@isuct.ru

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

Статья поступила 15 июня 2015 г.

Калориметрическим методом при температурах 288, 298 и 313 К измерены теплоты растворения L-α-аланина в водных растворах NaCl ($m \leq 5$ моль/кг воды) и KCl ($m \leq 4$ моль/кг воды). Определены энтальпийные и теплоемкостные коэффициенты парного и тройного взаимодействия аланина с неводными компонентами. С привлечением данных литературы найдены вклады заряженных групп NH_3^+ , COO^- и углеводородных радикалов CH_2CH_3 L-аланина и CH_2 глицина в смесях воды с NaCl, KCl и мочевиной. Обсуждено влияние природы добавок и температуры на взаимодействия гидрофильных и гидрофобных групп аминокислот в указанных системах.

DOI: 10.15372/JSC20160409

Ключевые слова: калориметрия, теплота растворения, коэффициенты парного и тройного взаимодействия, вклады групп, водные растворы, L-α-аланин, хлорид натрия, хлорид калия, мочевина.

Изучение термодинамических свойств водных растворов аминокислот [1—19] создает надежную основу для развития наших представлений о природе гидратации веществ, характере межчастичных взаимодействий, структурных эффектах в биологически важных системах. Следует отметить, что большая часть исследований по указанной проблематике выполнена в смешанных растворителях при стандартной температуре. Между тем изменение двух факторов — температуры и концентрации — представляет несомненный интерес, так как и температура, и многие добавки непосредственным образом (через межчастичные взаимодействия) и весьма эффективно управляют гидратацией и влияют на структуру раствора. При этом добавки могут как усиливать, так и ослаблять действие температуры, например, понижая или повышая температуру денатурации белков.

Предлагаемая статья продолжает изучение влияния температуры на состояние аминокислот в водных растворах неэлектролитов [20—24] и электролитов [25, 26]. Цель работы — на основе теплот растворения исследовать взаимодействия заряженных групп NH_3^+ , COO^- и углеводородных радикалов CH_2CH_3 L-аланина и CH_2 глицина в водных растворах NaCl, KCl и мочевины при различных температурах. Отметим, что и мочевина*, и NaCl разрушают структуру

© Королёв В.П., Антонова О.А., Серебрякова А.Л., 2016

* В работе [27] мочевина охарактеризована как "солеподобное" вещество (см. также ссылки в [28, с. 125]).

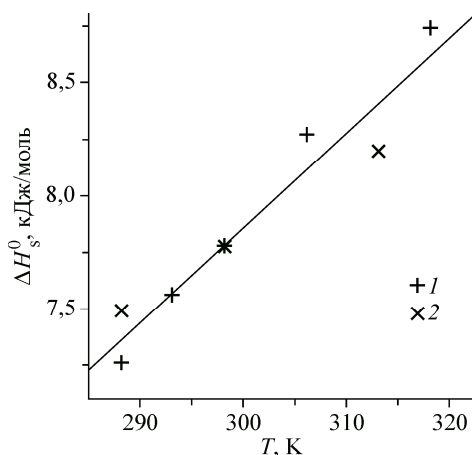


Рис. 1. Стандартные теплоты растворения L-аланина в воде по данным работы [10] (1) и настоящего исследования (2).
Линия — уравнение (1)

воды (см. [14, 16, 17, 19] и ссылки в них). Согласно [29], хлорид калия является более сильным разрушителем структуры, чем хлористый натрий.

L-α-аланин (Fluka, purum; ≥98,0 %) был высушен в вакууме при 348 К в течение 72 ч. NaCl (Fluka, analytical, purum p.a.; ≥99,5 %) и KCl (Merck "GR p.a.", ≥99,5 %) были высушены при 373 К.

Энтальпии растворения измеряли с помощью изопериметрического калориметра, снабженного 60 см³ титановым стаканом [30]. Температурная чувствительность составляла 4·10⁻⁵ К и температурная стабильность термостата была не хуже чем 10⁻³ К.

Точность измерений составляла ~1 %. Стандартную энтальпию растворения (ΔH_s^0) L-аланина рассчитывали как среднюю величину двух-трех независимых измерений в пределах концентрационного ряда $m = 0,01—0,05$ моль L-α-аланина/кг водно-электролитного растворителя. Стеклянные ампулы, содержащие растворенное вещество, заполняли в сухом боксе и взвешивали на электронных аналитических весах (ОКБ Веста) с точностью 0,1 мг. Смешанные растворители готовили гравиметрическим методом.

Стандартные теплоты растворения L-аланина в воде, полученные в настоящем исследовании, равны 7,49, 7,77 и 8,19 кДж/моль при 288, 298 и 313 К соответственно. Эти величины объединены с данными [10], и для всего массива (рис. 1) получено уравнение

$$\Delta H_s^0(W) = 7,79(0,05) + 0,042(0,005)(T - 298,15), \quad R = 0,965, \quad sd = 0,14 \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

где в скобках указаны стандартные отклонения.

Стандартные теплоты растворения L-аланина в водных растворах хлоридов натрия и калия даны в табл. 1. При 298,15 К (рис. 2) наши результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе [8].

Т а б л и ц а 1

Энтальпии растворения (кДж/моль) L-аланина в водных растворах NaCl и KCl при различных температурах

| 288,15 К | | 298,15 К | | 313,15 К | | 288,15 К | | 298,15 К | | 313,15 К | |
|-----------------------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------------------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|
| <i>m</i> | ΔH_s^0 | <i>m</i> | ΔH_s^0 | <i>m</i> | ΔH_s^0 | <i>m</i> | ΔH_s^0 | <i>m</i> | ΔH_s^0 | <i>m</i> | ΔH_s^0 |
| H ₂ O—NaCl | | | | | | H ₂ O—KCl | | | | | |
| 0,25 | 7,35 | 0,25 | 7,70 | 0,25 | 8,21 | 0,25 | 7,34 | 0,25 | 7,68 | 0,25 | 8,19 |
| 0,51 | 7,20 | 0,50 | 7,64 | 0,50 | 8,26 | 0,51 | 7,22 | 0,50 | 7,61 | 0,50 | 8,21 |
| 1,01 | 7,04 | 1,01 | 7,55 | 1,01 | 8,35 | 1,01 | 7,02 | 1,00 | 7,49 | 1,00 | 8,24 |
| 1,52 | 6,92 | 1,50 | 7,53 | 1,51 | 8,49 | 1,51 | 6,85 | 1,50 | 7,43 | 1,50 | 8,30 |
| 2,02 | 6,86 | 2,00 | 7,56 | 2,01 | 8,57 | 2,01 | 6,78 | 2,02 | 7,40 | 2,01 | 8,38 |
| 2,53 | 6,87 | 2,51 | 7,65 | 2,51 | 8,83 | 2,51 | 6,71 | 2,50 | 7,39 | 2,51 | 8,48 |
| 3,01 | 6,93 | 3,05 | 7,75 | 3,02 | 8,98 | 3,00 | 6,72 | 3,00 | 7,43 | 3,04 | 8,65 |
| 4,00 | 7,19 | 4,00 | 8,11 | 4,00 | 9,39 | 3,50 | 6,83 | 4,00 | 7,55 | 4,03 | 8,91 |
| 4,93 | 7,93 | 4,93 | 8,63 | 4,88 | 9,83 | 4,05 | 6,94 | | | | |

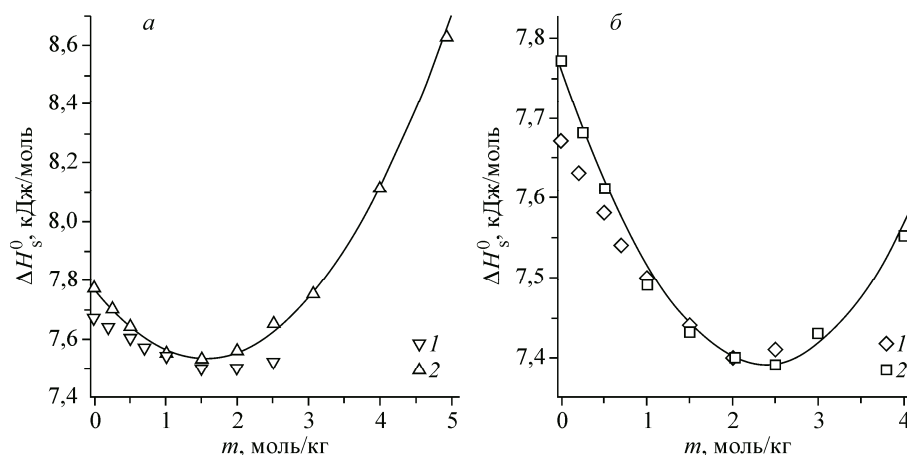


Рис. 2. Энтальпии растворения L-аланина в водных растворах NaCl (а) и KCl (б) при 298,15 К по данным работы [8] (1) и настоящего исследования (2)

Согласно [31, 32], для энтальпии переноса растворенного вещества из воды в смешанный растворитель можно записать выражение

$$\Delta H_{tr}^0 = \Delta H_s^0 - \Delta H_s^0(W) = 2h_p m + 3h_t m^2, \quad (2)$$

где h_p и h_t — энтальпийные коэффициенты парного и тройного взаимодействия соответственно растворенного вещества с неводным компонентом смеси.

Предполагая линейную зависимость энтальпийных коэффициентов от температуры, можно записать

$$h(T) = h^{298,15} + c(T - 298,15), \quad (3)$$

где $h = h_p$ или $h = h_t$; c — теплоемкостный коэффициент ($c = c_p$ или $c = c_t$).

Коэффициенты уравнения (3) для L-аланина в водных растворах NaCl и KCl даны в табл. 2, а на рис. 3 экспериментальные данные (символы) сопоставлены с расчетными величинами (линии) при различных температурах. Предстоит выяснить, как влияют гидрофильные и гидрофобные (структурные) эффекты и их изменения с температурой на ход кривых, показанных на рис. 3.

Эта задача решается в рамках аддитивно-групповой схемы. Возможность ее реализации связана с тем, что в литературе есть данные для аминокислоты глицина в водных растворах хлоридов натрия и калия [26]. Эта информация представлена в табл. 2, так же как и данные для L-аланина и глицина в водном растворе мочевины [20, 22, 23].

Важный момент, который возникает при реализации аддитивно-групповой схемы применительно к нашим объектам, состоит в ответе на вопрос, являются ли в одинаковой степени гидрофобными (эквивалентными в плане гидратации) атомы водорода в группе CH_2 глицина (т.е. основной цепи) и в метильной группе L-аланина (боковая цепь)? В первом случае должно иметь место сильное влияние гидрофильной гидратации заряженных групп NH_3^+ , COO^- . В литературе на этот счет нет единого мнения [19]. В настоящем исследовании принято, что каждый атом водорода группы CH_2 глицина эквивалентен 0,5 атома водорода группы CH_3 L-аланина. Тогда разность характеристик

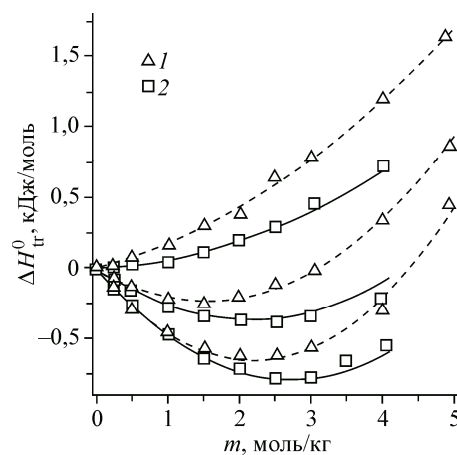


Рис. 3. Энтальпии переноса L-аланина из воды в водные растворы NaCl (1) и KCl (2) при температурах (снизу вверх) 288,15, 298,15 и 313,15 К

Т а б л и ц а 2

Параметры взаимодействий L-аланина, глицина и групп NH_3^+ , COO^- , CHCH_3 и CH_2 с неводными компонентами смешанных растворителей*

| Параметр | h_p^{298} | T_p^0 , К | h_t^{298} | T_t^0 , К | c_p | c_t |
|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-------------|
| H ₂ O—NaCl | | | | | | |
| L-Аланин | -152(3) | 309 | 32,8(0,6) | 324 | 14,6(0,2) | -1,26(0,06) |
| Глицин [26] | -497(20) | 322 | 39,7(1,0) | 323 | 21,0(1,9) | -1,63(0,09) |
| NH_3^+ , COO^- | -635 | 320 | 42,5 | 322 | 23,6 | -1,78 |
| CHCH_3 | 483 | 352 | -9,7 | 317 | -9,0 | 0,52 |
| CH_2 | 138 | 352 | -2,8 | 317 | -2,6 | 0,15 |
| H ₂ O—KCl | | | | | | |
| L-Аланин | -170(5) | 312 | 26,2(2,4) | 327 | 12,0(0,5) | -0,91(0,23) |
| Глицин [26] | -486(20) | 324 | 32,0(0,7) | 322 | 18,5(1,9) | -1,37(0,06) |
| NH_3^+ , COO^- | -612 | 327 | 34,3 | 320 | 21,1 | -1,55 |
| CHCH_3 | 442 | 347 | -8,1 | 311 | -9,1 | 0,64 |
| CH_2 | 126 | 347 | -2,3 | 311 | -2,6 | 0,18 |
| H ₂ O—мочевина | | | | | | |
| L-Аланин [22, 23] | -301(13) | — | 16,1(1,7) | — | 0 | 0 |
| Глицин [20, 23] | -349(15) | 347 | 9,4(0,9) | 328 | 7,1 | -0,31 |
| NH_3^+ , COO^- | -368 | 335 | 6,7 | 314 | 9,9 | -0,43 |
| CHCH_3 | 67 | 305 | 9,4 | 276 | -9,9 | 0,43 |
| CH_2 | 19 | 305 | 2,7 | 276 | -2,8 | 0,12 |

* Единицы измерения: h_p , Дж·кг/моль²; h_t , Дж·кг²/моль³; c_p , Дж·кг/(моль²·К); c_t , Дж·кг²/моль³·К).

L-аланина и глицина соответствует 2,5 (эквивалентных) атома водорода. Исходя из принятого допущения, определены вклады групп, которыми дополнена табл. 2.

Мы также предлагаем к обсуждению новый параметр — характеристическую (структурную) температуру T^0 . Это такая температура, при которой величина $h(T)$ в уравнении (3) равна нулю. Таким образом T^0 находим из равенства

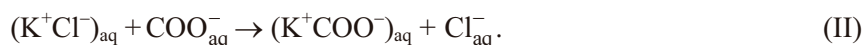
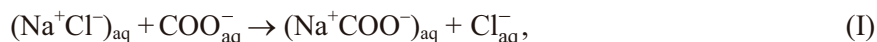
$$h^{298} + c(T^0 - 298) = 0. \quad (4)$$

Поскольку у нас есть два энтальпийных коэффициента h_p и h_t , то им соответствуют и две характеристические температуры T_p^0 и T_t^0 . При $T = T^0$ коэффициент взаимодействия меняет знак.

Характеристические температуры аминокислот и их групп также приведены в табл. 2. Обращает на себя внимание равенство или близкие значения всех параметров в табл. 2 в случае водных растворов двух солей. Сказанное относится и к аминокислотам в целом, и к группам аминокислот.

Четверть века назад было обнаружено [33], что h_p^{298} глицина в растворах солей щелочных металлов не зависит от природы катиона (кроме Li^+). По мнению автора [33] катионы взаимодействуют с фрагментом COO^- глицина настолько сильно (экзотермически), что дегидратация катиона не влияет на энтальпийный коэффициент парного взаимодействия глицин—соль. Однако на это можно возразить, что отличия в теплотах гидратации ионов не настолько малы, чтобы дегидратация не влияла на теплоту взаимодействия. Видимо, правильнее говорить о том, что, например, ион Na^+ сильнее взаимодействует с COO^- , чем K^+ , но этот более экзотермиче-

ский эффект компенсируется большей эндотермичностью дегидратации иона Na^+ . Можно также записать простые схемы замещения для фрагмента COO^-



Понятно, что разность эффектов для процессов (I) и (II) может быть любого знака, а также равной нулю.

Для неполярных групп аминокислот $h_p^{298} > 0$. Эти величины имеют близкие значения в случае водно-солевых растворов. Основным эффектом для неполярных групп, видимо, является ослабление их гидрофобной гидратации вследствие разрушения структуры воды под действием добавок.

По многим параметрам растворы аминокислот (и вклады групп) в смешанном растворителе вода—мочевина отличаются от солевых систем. Но парное взаимодействие глицина с мочевиной всего на 30 % слабее*, чем глицин—соль. В случае L-аланина ситуация обратная. Температура Θ , при которой $h_p^\ominus(\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}) = h_p^{298}(\text{H}_2\text{O} + \text{мочевина})$ равна: 288 К (L-аланин), 305 К (глицин), 309 К (NH_3^+ , COO^-) и 344 К (CHCH_3). "Игра" групп NH_3^+ , COO^- и CHCH_3 приводит к тому, что для выполнения указанного равенства солевую систему, содержащую L-аланин, нужно *охладить* на 10 К ниже стандартной температуры, а солевую систему, содержащую глицин, нужно на 7 К *нагреть*.

Величина h_p^{298} группы NH_3^+ , COO^- в водном растворе мочевины составляет примерно 60 % от аналогичной характеристики в солевых системах. Для CHCH_3 при таком переходе имеем только 15 %. Характеристическая температура T_p^0 для гидрофобной группы в водном растворе мочевины заметно ниже. Для тройного взаимодействия с мочевиной, в котором участвует неполярная группа, T_t^0 даже намного меньше стандартной температуры.

Как соотносятся теплоты парного и тройного взаимодействия? В случае *6т* раствора мочевины вклад от тройного взаимодействия 1 кДж/моль уже превышает вклад от парного взаимодействия CHCH_3 с мочевиной (0,8 кДж/моль).

Проведем два сопоставления для систем, содержащих мочевины. Для NH_3^+ , COO^- в водном растворе мочевины $h_p^{298} = -368 \text{ Дж} \cdot \text{кг}/\text{моль}^2$, $h_t^{298} = 6,7 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^2/\text{моль}^3$. Из данных работы [13] для NaCl в водном растворе мочевины следует $h_p^{298} = -428 \pm 18 \text{ Дж} \cdot \text{кг}/\text{моль}^2$, $h_t^{298} = 13 \pm 1 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^2/\text{моль}^3$. Мы видим, что коэффициенты парного взаимодействия различаются несильно, что указывает на важность учета эффекта дегидратации компонентов.

В работе [35] нами изучены теплоемкостные характеристики спиртов в смешанном растворителе вода—мочевина. Стандартная теплоемкость переноса групп CH_3 и OH метанола и CH_3 и NH_3^+ , COO^- L-аланина из воды в *3т* и *6т* растворы мочевины дана в табл. 3. В случае спирта расчет проводили по уравнению (12) из работы [35]. Это уравнение было получено для метанола и этанола. Принимаем, что CH_3 эквивалентна $3/2 \text{ CH}_2$. Для групп amino-

Т а б л и ц а 3

Стандартные теплоемкости переноса и сольватации групп метанола и L-аланина в водных растворах мочевины при 298,15 К (Дж/(моль·К))

| Группа | 3т | 6т |
|----------------------------------|---------|---------|
| CH_3 | -40(48) | -57(31) |
| OH | 13(-17) | 19(-11) |
| CH_3 | -41(47) | -62(26) |
| NH_3^+ , COO^- | 48 | 72 |

Примечание. Стандартная теплоемкость сольватации указана в скобках. Стандартная теплоемкость гидратации групп [36] равна 88 (CH_3) и -30 (OH).

* В работе [20] мы допустили неточность, утверждая, что глицин "не отличает" мочевины от NaCl. Отметим также, что, согласно [34], мочевина преимущественно взаимодействует с фрагментом COO^- аминокислот.

кислоты расчет проводили по уравнению (5), которое следует из (2) и (3)

$$\Delta C_{tr}^0 = 2c_p m + 3c_t m^2, \quad (5)$$

где $c_p(\text{CH}_3) = -8,5 \text{ Дж} \cdot \text{кг}/(\text{моль}^2 \cdot \text{К})$, $c_t(\text{CH}_3) = 0,37 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^2/(\text{моль}^3 \cdot \text{К})$.

Из табл. 3 видно, что имеет место хорошее согласие величин теплоемкости переноса метильной группы двух веществ. Зная стандартную теплоемкость гидратации (см. примечание к табл. 3), получаем важную характеристику — стандартную теплоемкость сольватации групп в водном растворе мочевины (данные в скобках)*.

В заключение статьи объясним в рамках аддитивно-группового подхода ход кривых $\Delta H_{tr}^0(m)$ на рис. 3. В этом нам помогает рис. 4, на котором показаны вклады групп в теплоты переноса L-аланина в водно-солевые системы, а также (для полноты картины) в смешанный растворитель вода—мочевина.

Что касается солевых систем, то становится ясно, что при более низкой температуре экзотермичность переноса L-аланина на рис. 3 обусловлена вкладом функциональной группы (рис. 4, а). При более высокой температуре уже наблюдается эндоэффект переноса, обусловленный вкладом углеводородного радикала (см. рис. 4, б). Это важный результат. Обратим внимание, что речь идет о сумме эффектов, так как сам вклад от группы CHCH_3 становится *менее эндотермичным* при повышении температуры.

Принципиальный интерес представляет поведение групп L-аланина в системе вода—мочевина. При 308 К функциональная группа аминокислоты "не отличает" мочевины от солей. В этом плане можно говорить о некоем "солеподобном" поведении мочевины. Иное дело — поведение мочевины в растворе по отношению к гидрофобной группе CHCH_3 , которое определенно отличает мочевины от солей. В случае раствора мочевины перенос неполярной группы значительно менее эндотермичен**. Более того, при 308 К этот процесс (в области малых и средних концентраций мочевины) вообще не сопровождается каким-либо тепловым эффектом. Очевидно, что при $T > 308 \text{ К}$ перенос CHCH_3 будет экзотермичным. В этом случае разрушенная температурой структура воды уже будет стабилизироваться добавками мочевины, и гидрофобная гидратация неполярной группы будет усиливаться. Видимо, в случае растворов

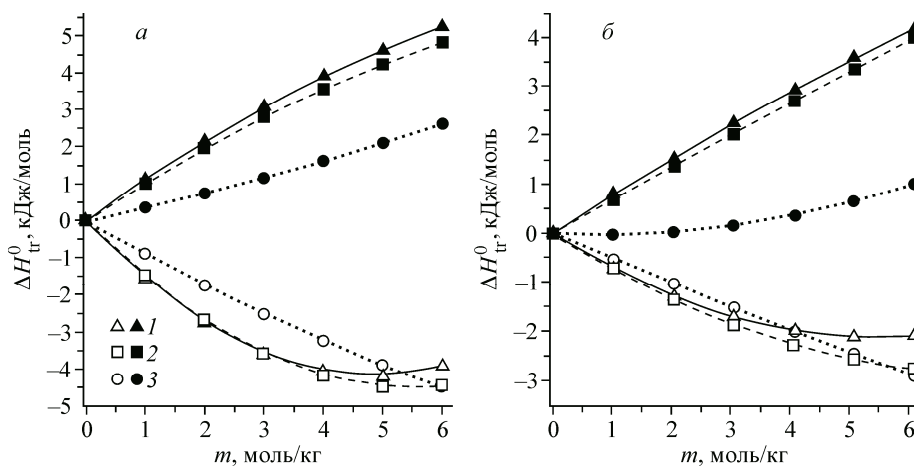


Рис. 4. Энтальпии переноса групп CHCH_3 (темные символы) и NH_3^+ , COO^- (светлые символы) из воды в водные растворы NaCl (1), KCl (2) и мочевины (3) при 288,15 К (а) и 308,15 К (б)

* Соотношение $\partial \Delta S / \partial T = \Delta C / T$, где S — энтропия, позволяет по знаку ΔC сделать вывод о том, как наиболее важная в структурном плане термодинамическая характеристика ΔS изменяется с температурой.

** Таким образом настоящее исследование подтверждает вывод [26] о том, что (в сходных условиях) мочевина является более слабым разрушителем структуры воды, чем NaCl или KCl.

солей аналогичные эффекты также могут иметь место только при значительно более высокой температуре.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 12-03-97508-р_центр_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spink C.H., Aufer M.* // J. Phys. Chem. 1970. – **74**, N 8. – P. 1742 – 1747.
2. *Spink C.H., Wadsö I.* // J. Chem. Thermodyn. – 1975. – **7**. – P. 561 – 572.
3. *Mishra A.K., Ahluwalia J.C.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. – 1981. – **77**. – P. 1469 – 1483.
4. *Abu-Hamdiyyah M., Shehabuddin A.* // J. Chem. Eng. Data. – 1982. – **27**. – P. 74 – 76.
5. *Lilley T.H., Tasker I.R.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1982. – **78**. – P. 1 – 6.
6. *Lu Yan, Xie Wei, Lu Jinsuo.* // Thermochim. Acta. – 1994. – **246**. – P. 49 – 55.
7. *Yan Lu, Tongchun Bai, Wei Xie, Jinsuo Lu* // Thermochim. Acta. – 1998. – **319**. – P. 11 – 15.
8. *Palecz B.* // Fluid Phase Equil. – 2000. – **167**. – P. 253 – 261.
9. *Xu Wang, Li Xu, Ruisen Lin, Dezhi Sun* // Thermochim. Acta. – 2005. – **425**. – P. 31 – 37.
10. *Королёв В.П., Батов Д.В., Смирнова Н.Л. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. – 2007. – **4**. – С. 711 – 714.
11. *Li Yu, Shuxia Li, Yan Zhu et al.* // Thermochim. Acta. – 2009. – **490**. – P. 27 – 31.
12. *Королёв В.П.* // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 509 – 517.
13. *Королёв В.П.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 1. – С. 101 – 109.
14. *Королёв В.П.* // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 1. – С. 176 – 180.
15. *Королёв В.П.* // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 2. – С. 324 – 329.
16. *Королёв В.П.* // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 6. – С. 1119 – 1124.
17. *Королёв В.П., Серебрякова А.Л.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 1. – С. 95 – 98.
18. *Королёв В.П.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 2. – С. 384 – 388.
19. *Королёв В.П.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 3. – С. 482 – 487.
20. *Королёв В.П., Батов Д.В., Смирнова Н.Л., Кустов А.В.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 4. – С. 717 – 723.
21. *Королёв В.П., Бекенева А.В., Кустов А.В.* // Журн. общей химии. – 2008. – **78**. – С. 106 – 110.
22. *Королёв В.П., Батов Д.В., Кустов А.В.* // Биофизика. – 2010. – **55**. – С. 207 – 212.
23. *Korolev V.P., Antonova O.A., Smirnova N.L.* // J. Therm. Anal. Calorim. – 2012. – **108**. – P. 1 – 7.
24. *Королёв В.П., Антонова О.А., Смирнова Н.Л.* // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 2. – С. 376 – 381.
25. *Korolev V.P., Antonova O.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. – 2014. – **115**. – P. 955 – 960.
26. *Королёв В.П., Антонова О.А., Серебрякова А.Л.* // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 4. – С. 715 – 720.
27. *Торяник А.И., Топалова Б.М.* // Журн. структур. химии. – 1985. – **26**, № 5. – С. 191 – 193.
28. *Иванов Е.В., Абросимов В.К.* Современное состояние исследований структурных и объемных свойств мочевины и ее водных растворов. В: Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность ("Проблемы химии растворов") / Отв. ред. акад. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2001.
29. *Marcus Y.* // J. Sol. Chem. – 1994. – **23**. – P. 831 – 848.
30. *Кустов А.В., Емельянов А.А., Сыщенко А.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. – 2006. – **80**. – С. 1724 – 1728.
31. *McMillan W.G., Mayer J.E.* // J. Chem. Phys. – 1945. – **13**. – P. 276 – 305.
32. *Desnoyers J.E., Perron G., Avédikian L., Morel J.P.* // J. Sol. Chem. – 1976. – **5**. – P. 631 – 644.
33. *Palecz B.* // Thermochim. Acta. – 1991. – **180**. – P. 199 – 202.
34. *Kresheck G.C., Benjamin L.* // J. Phys. Chem. – 1964. – **68**. – P. 2476 – 2486.
35. *Королёв В.П.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 4. – С. 724 – 730.
36. *Королёв В.П.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 6. – С. 1094 – 1101.