

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ С БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ИОНООБМЕННИКОМ

Л. П. Бондарева

*ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»*

Поступила в редакцию 04.07.2015 г.

**Аннотация.** Калориметрическим, сорбционным и спектроскопическими методами в работе изучено влияние кислотности раствора алифатических аминокислот (L,D-метионина, валина, глицина) на взаимодействие с иминокарбоксильным ионообменником АНКБ-35 в протонированной ( $H^+$ ) и депротонированной ( $Na^+$ ) формах. Установлено, что полиамфолит в протонированной форме проявляет наибольшее сродство к аниону метионина, а в депротонированной – к биполярному иону. Определены энтальпии сорбции метионина при различных степенях заполнения ионообменника. Анализ сорбции метионина, проведенный в рамках феноменологической и специальных моделей, показывает, что первичными сорбционными центрами являются функциональные группы ионообменников, обладающие равной энергией, а дополнительными – поглощенные аминокислоты, которые в дальнейшем участвуют в сорбат-сорбатном взаимодействии. В работе изучено влияние степени гидрофобности аминокислот на характеристики их сорбции АНКБ-35. С ростом гидрофильности аминокислоты емкость протонированного ионообменника увеличивается, а депротонированного – уменьшается.

**Ключевые слова:** иминокарбоксильный ионообменник, метионин, валин, глицин, аланин, сорбция

**Abstract.** Calorimetric, sorption and spectroscopic methods in work influence of acidity of solution of aliphatic amino acids (L, D-methionine, valin, glycine) on interaction with an iminokarboxylic ion exchanger of ANKB-35 in protonated ( $H^+$ ) and deprotonated ( $Na^+$ ) forms is studied. It is established that the polyampholyte in the protonated form shows the greatest affinity to methionine anion, and in the deprotonated – to a bipolar ion. Enthalpies of sorption of methionine at various extents of filling of an ion exchanger are defined. The analysis of sorption of methionine which is carried out within phenomenological and special models, shows that primary sorption centers are the functional groups of ion exchangers possessing equal energy, and additional – the absorbed amino acids which participate further in sorbate-sorbaty interaction. In work influence of degree of the water repellency of amino acids on characteristics of their sorption on ANKB-35 is studied. With growth of hydrophilic nature of amino acid the capacity of the protonated ion exchanger increases, and deprotonated – decreases.

**Keywords:** iminokarboxylic exchanger, methionine, valine, glycine, alanine, sorption

Сорбция компонентов на полиамфолитах (комплекситах) обусловлена образованием более устойчивых, чем на катионообменниках, координационных центров за счет формирования циклических структур. В них аминокислоты ответственны за образование координационной связи

при сорбции ионов из нейтральных и щелочных сред, группы кислотной природы – карбоновые или фосфоновые способны к ионному взаимодействию с сорбатом. Оптимальная сорбционная емкость полиамфолита определяется концентрацией кислотных групп, селективность же сорбционного процесса – основностью аминокислотных групп и стереохимией лигандных групп ионообменника.

Изучение взаимодействия метионина с протонированной и депротонированными (натриевой и медной) формами карбоксильных катионообменников КБ-2 и КБ-4 [1, 2] выявило значительное влияние, как ионной формы, так и кислотности раствора на сорбционные характеристики аминокислоты. Для аминокарбоксильных полиамфолитов ионная сила раствора почти не влияет на сорбционные свойства [3], так как экранирующее действие малых ионов на ионизированные карбоксильные группы нивелируется увеличением электродонорных свойств азота аминокислотных группировок. Следует отметить перспективность применения комплексообразующих полиамфолитов для сорбции органических ионов из растворов высокой ионной силы. Возможность изменения степени ионизации сорбентов позволяет регулировать энергию их межмолекулярных взаимодействий с органическими противоионами, создавая на основе специфического связывания обратимо диссоциирующие полимерные комплексы и осуществляя полную десорбцию биологически активных веществ.

Целью работы являлось исследование равновесия в системе ионы алифатических аминокислот – бифункциональный ионообменник и оценка влияния гидрофобности аминокислот на их сорбционные характеристики.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сорбцию алифатических моноаминомонокарбоновых аминокислот проводили на хелатообразующем иминокарбоксильном полиамфолите АНКБ-35. Основной функциональной группой ионообменника является иминодиуксусная, имеющая обменную емкость по карбоксильным группировкам – 6.20 ммоль/г, по азоту – 3.40 ммоль/г. Кроме нее в матрице содержатся аминогруппы, однако сорбционная обменная емкость (СОЕ) их незначительна (менее 0.1–0.3 ммоль/г). Протонированную и депротонированную ( $\text{Na}^+$ ) формы сорбента получали по стандартной методике [4].

В качестве сорбтивов использовали препараты глицина (Gly), валина (Val) и D,L-метионина (Met) марки «Reanal», предварительно перекристаллизованные из водного раствора и высушенные до постоянной массы при 323 К. Выбранные аминокислоты имеют близкие свойства, в том числе термодинамические, и различную длину углеводородного радикала [5], их строение подобно структурному звену матрицы иминокарбоксильного ионообменника. Аминокислоты способны к

внутри- и межчастичным взаимодействиям  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{COOH}$  групп с образованием внутрисолевых и межмолекулярных соединений, что предопределяет возможности вариации структуры и свойств продуктов взаимодействия аминокислот с различными полимерными материалами, в том числе с белками, органическими и неорганическими сорбентами. Аминокислоты существуют в виде катионов при  $\text{pH} < 0.5$ , в виде анионов при  $\text{pH} > 11.5$  и в виде биполярных ионов в интервале  $4.5 < \text{pH} < 7.5$  [6].

Сорбционное равновесие ионов аминокислоты с иминокарбоксильным полиамфолитом при 298 К изучали методом переменных концентраций. Кислотность исходного раствора аминокислоты создавали добавлением раствора гидроксида калия или соляной кислоты и контролировали потенциометрически. Концентрации глицина и валина в водном растворе определяли йодометрическим методом (методом Попа и Стивенса) [7], метионина – спектрофотометрически UVMi-ni-1240 при длине волны 211 нм [8]. Содержание поглощенных ионов определяли по разности концентраций в исходном и равновесном растворах.

Для определения состава ионообменника в различных формах после взаимодействия с аминокислотой использовали метод инфракрасной спектроскопии на «Specord IR-75» в интервале волновых чисел от 4000 до 400  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы воздушно-сухих ионитов в изучаемых формах измельчали до состояния «пудры» и запрессовывали в таблетки с бромидом калия в соотношении 1:100. Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные литературы [9, 10].

Тепловые эффекты взаимодействия аминокислот и ионообменника при 298 К определяли с помощью двух типов калориметрических установок: герметичного жидкостного калориметра, работающего в изопериболическом режиме [11] и дифференциального теплопроводящего микрокалориметра МИД-200 [2]. При использовании первого типа калориметра стеклянные ампулы последовательно взвешивали с точностью  $\pm 0.0001$  г до и после внесения навески сорбента и закрепляли с помощью держателей по кругу в кассету, расположенную на крышке калориметрического сосуда. В калориметрический сосуд калиброванной пипеткой вносили раствор аминокислоты объемом  $50.00 \pm 0.05$  см<sup>3</sup> необходимой кислотности и концентрации. Термостатирование проводили до установления теплового равновесия в калориметрической ячейке при 298 К, после чего последовательно разбивая ампу-

лы, смешивали раствор аминокислоты с навесками ионообменника. По результатам опыта строили кривую изменения температуры в калориметрической ячейке и определяли изменения температур в калориметрическом сосуде при добавлении каждой порции сорбента и при калибровке [12]. При использовании МИД-200 в калориметрическую ячейку помещали раствор аминокислоты объемом 50.00 см<sup>3</sup> с различными концентрациями и рН, в плавающую лодочку – навеску воздушно-сухого ионообменника, массой 0.2 ± 0.00020 г. Иницирование реакции проводили с помощью механизма качания и регистрировали тепловой поток (W, mV). Тепловой эффект рассчитывали интегрированием функции W= f (t). Энтальпию взаимодействия ионов аминокислот с иминокарбоксильным ионообменником рассчитывали с учетом тепловых эффектов параллельно протекающих процессов, погрешность определения не превышала 1.5 %.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения особенностей сорбции катионов, биполярных ионов и анионов аминокислот получены изотермы сорбции из растворов с водородным показателем, соответствующим содержанию одного типа ионов. Изотермы сорбции ионов аминокислот, приведенные на рис. 1 на примере взаимодействия метионина с АНКБ-35 в протонированной и депротонированной (натриевой) формах, можно отнести ко II типу согласно классификации IUPAC, что свидетельствует о сложном характере взаимодействия аминокислот с ионообменником и возможной смене природы сорбционных центров.

Изотермы сорбции ионов были описаны феноменологическим уравнением Ленгмюра–Фрейндлиха [13],

$$c_r = \frac{kc_s^{1/n}}{1+\alpha c_s^{1/n}}, \quad (1)$$

где  $c_r$  – удельное количество поглощенных ионов аминокислоты, моль/г;  $c_s$  – концентрация ионов аминокислоты в равновесном растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $k$ ,  $\alpha$ ,  $n$  – константы уравнения.

Полученные значения параметров уравнения (1) представлены в таблице 1. Высокое сродство к поверхности ионообменника АНКБ-35 как в протонированной, так и в депротонированной форме проявляет биполярный ион метионина. Как видно из значений показателя степени  $1/n < 0.5$ , силы, управляющие процессом сорбции ионов метионина на АНКБ-35 в H<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> - формах сравнимы. Функциональные группы полиамфолита, которые

являются активными центрами, обладают равной энергией и энтальпией сорбции.

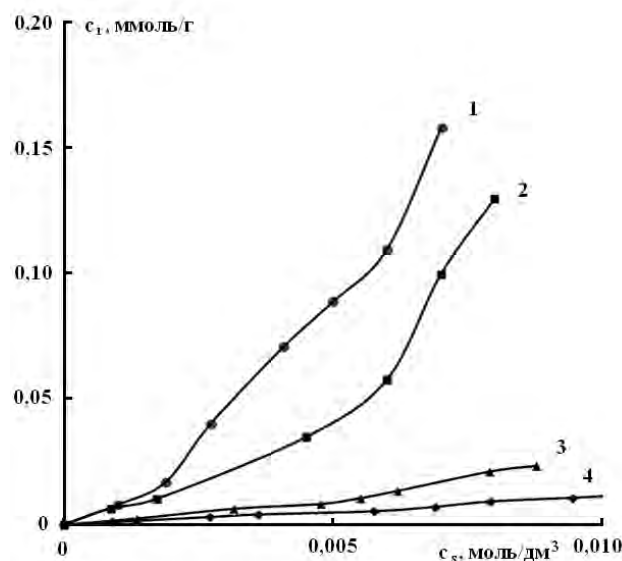


Рис. 1. Изотермы сорбции L,D-метионина на АНКБ-35 в протонированной (2, 4) и депротонированной (1, 3) формах из водного раствора с рН 1.9 (4), 6.5 (1), 10.5 (2, 3) при 298 К.

Описание сорбции биполярных ионов проведено по уравнению, предложенному Либинсоном Г. С. [14]

$$\frac{1}{c_r} = \frac{1}{c_{r\pm}} = \frac{1}{COE} + \frac{1}{\tilde{K}_{\pm}} \cdot \frac{c_{H^+}^2 + K_1 \cdot c_{H^+} + K_1 \cdot K_2}{c_{S^{\pm}} \cdot c_{H^+}}, \quad (2)$$

где  $\tilde{K}_{\pm}$  – коэффициент обмена,  $K_1$  и  $K_2$  – константы кислотно-основного равновесия аминокислоты.

Таблица 1

Параметры уравнения и коэффициент корреляции феноменологического уравнения сорбции L,D-метионина на иминокарбоксильном ионообменнике АНКБ-35

Константы уравнения	Форма ионообменника и сорбируемый ион					
	протонированная			натриевая		
	Met <sup>+</sup>	Met <sup>±</sup>	Met <sup>-</sup>	Met <sup>+</sup>	Met <sup>±</sup>	Met <sup>-</sup>
k	3.52	19.36	2.58	5.71	13.84	6.42
$\alpha, 10^{-3}$	1.98	0.57	5.19	1.02	3.76	1.04
1/n	0.33	0.36	0.39	0.32	0.35	0.48
R <sup>2</sup>	0.94	0.93	0.95	0.93	0.89	0.91

Коэффициенты корреляции изотермы сорбции, описанных по уравнению (2) находятся в интервале 0.97 – 0.99, что свидетельствует об их адекватном описании. Линейные формы изотерм сорбции позволяют рассчитать сорбционную емкость иминокарбоксильного ионообменника по

ионам метионина (СОЕ) и коэффициенты обмена ( $\tilde{K}_{\pm}$ ) (таблица 2). Наибольшая сорбционная емкость наблюдается при сорбции аниона метионина на протонированной форме ионообменника и биполярного иона аминокислоты на депротонированной форме АНКБ-35. Устойчивость соединений, образующихся в фазе ионообменника как для  $H^+$ , так и для  $Na^+$ -форм АНКБ-35 невысока и максимальна при сорбции биполярного иона, а минимальна в случае взаимодействия смолы с анионом метионина. Вероятно, сорбция биполярного иона аминокислоты происходит за счет одновременного взаимодействия функциональных групп ионообменника с карбоксильной и амино-группами метионина.

Таблица 2  
Сорбционные характеристики ионообменника АНКБ-35 по ионам L,D-метионина при 298 К

Форма ионообменника	Поглощаемый ион метионина	СОЕ, ммоль/г	$\tilde{K}_{\pm}$
протонированная	Met <sup>+</sup>	2,38	1,78
	Met <sup>±</sup>	0,52	2,08
	Met <sup>-</sup>	5,98	1,50
натриевая	Met <sup>+</sup>	0,18	1,73
	Met <sup>±</sup>	4,14	1,81
	Met <sup>-</sup>	0,99	1,63

Изотермы сорбции однозарядных ионов метионина описаны уравнением ионного обмена в линейных координатах Кокотова Ю. А. [15]

$$c_r = \text{СОЕ} - c_{s2} \frac{1}{\tilde{K}} \left( \frac{c_r}{c_{s1}} \right)^{\frac{z_2}{z_1}}, \quad (3)$$

где  $c_{s1}, c_{s2}$  – молярные концентрации в равновесном растворе 1 – входящего и 2 – выходящего из ионообменника иона, моль/дм<sup>3</sup>,  $z_1, z_2$  – заряды входящего и выходящего из ионообменника иона.

Оценка природы сорбционного взаимодействия с использованием уравнения (3), пример которых приведен на рисунке 2, свидетельствует о смене характера сорбционных взаимодействий между аминокислотой и ионообменником. При малых степенях заполнения сорбентов аминокислотами характерно обменное взаимодействие, а после насыщения активных центров наблюдается необменное поглощение метионина. Можно предположить, что дополнительными активными центрами являются поглощенные аминокислоты, которые участвуют в сорбат-сорбатном взаимодействии.

Для подтверждения природы сорбционных взаимодействий и идентификации сорбционных

центров, образующихся в фазе ионообменника, методом инфракрасной спектроскопии были исследованы системы с наибольшей сорбционной емкостью. Полиамфолиты, как и другие бифункциональные соединения, в водном растворе образуют биполярные ионы. АНКБ-35 во внутрисолевой форме в слабокислых или слабощелочных растворах сорбирует компоненты в результате координационного взаимодействия с карбонильным кислородом, в кислых средах ( $pH < pI$ ) сорбция происходит вследствие анионного обмена, а при  $pH$  выше изоэлектрической точки сорбция компонентов осуществляется в результате образования ионной связи с карбоксильной группой и координационной – с аминогруппой, а также водородной и других межмолекулярных связей.

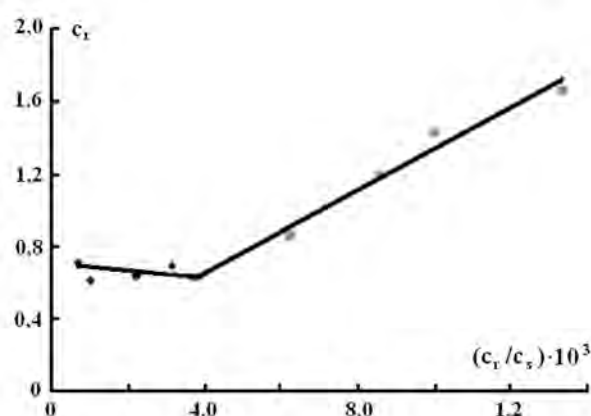


Рис. 2. Изотермы сорбции аниона L,D-метионина на протонированной форме АНКБ-35.

Калориметрическим методом получены энтальпии сорбции ионов аминокислот на АНКБ-35. Тепловой эффект складывается из нескольких параллельных процессов: сорбции ( $\Delta_{ab}H$ ), переградации функциональных групп ионообменника и ионов аминокислоты ( $\sum_i \Delta_r H$ ), нейтрализации или протонирования ( $\Delta_n H$ ) и конформационных изменений в матрице сорбента ( $\Delta_r H$ ). Энтальпия сорбции рассчитывалась с учетом энтальпии набухания ионообменника, которую определяли в отдельном опыте.

Зависимость энтальпии сорбции анионов метионина на АНКБ-35( $H^+$ ) от концентрации аминокислоты (степени заполнения ионообменника аминокислотой) показана на рисунке 3. С увеличением концентрации метионина в фазе ионообменника возрастает роль необменных процессов и увеличиваются энергетические затраты на стерические эффекты. Энтальпия сорбции анионов

метионина на АНКБ-35 по абсолютной величине имеет невысокие значения, что также свидетельствует о преобладании необменного взаимодействия. Очевидно, в начале процесса происходит изменение фазы АНКБ-35 молекулами аминокислот, сорбируемыми по ионообменному механизму, а затем обменное и необменное поглощения идут параллельно, но преобладают процессы необменного взаимодействия.

Необходимо отметить, что вид изотермы сорбции метионина на комплексообразующем ионообменнике (рис. 1, кривая 2) и зависимость энтальпии сорбции от концентрации (рис. 3) совпадают, что позволяет предположить незначительный вклад энтропийной составляющей в общую энергию сорбции метионина на АНКБ-35.

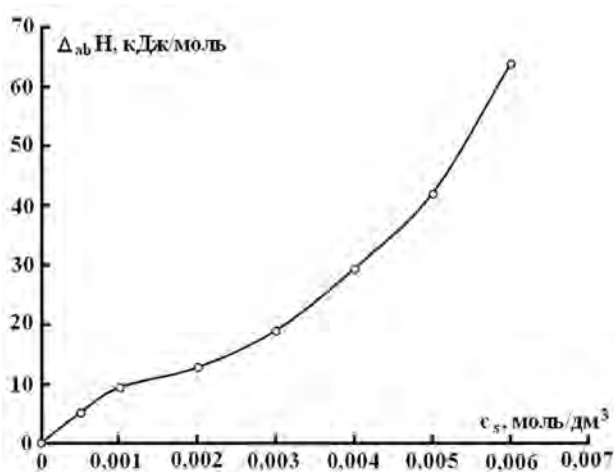


Рис. 3. Интегральная энтальпия сорбции анионов L,D-метионина на ионообменнике АНКБ-35(H<sup>+</sup>) при 298 К.

В работе изучено влияние гидрофобности аминокислот на характеристики сорбции их

АНКБ-35. Гидрофобность аминокислот выражает степень, в которой они предпочитают неполярное окружение по сравнению с полярным окружением, таким как вода. Для оценки гидрофобности используются две шкалы (см. табл. 3). Шкала Фроммеля [16] выражает свободную энергию переноса из гидрофобной среды в воду. ОМН шкала [17] – мера того, насколько вероятна замена данной аминокислоты другой гидрофобной аминокислотой. Непосредственно от степени гидрофобности зависит растворимость аминокислот в воде, количественно представленная в таблице 3. Необходимо заметить, что растворимость уменьшается от глицина к валину и далее к метионину, а показатели гидрофобности валина и метионина близки.

Длительное время считалось, что увеличение избирательности обменной сорбции при увеличении углеводородного радикала сорбтива связано с разупорядочиванием структуры воды во внешнем растворе при уходе из него ионов органических соединений [14]. Однако при поглощении ионов алифатических соединений в ионообменниках протекают процессы, связанные с изменением состава ионообменника и структуры воды в нем, и поведение органических ионов в сорбентах существенно отличаются от такового в водном растворе.

Влияние степени гидрофобности аминокислот на сорбционные характеристики АНКБ-35 приведено в таблице 4. Емкость протонированного ионообменника увеличивается от метионина к валину и далее глицину, а депротонированного, наоборот, уменьшается в указанном ряду. Можно предположить, что плотность глобулярной формы протонированного АНКБ-35 способствует сорбции большего количества гидрофильной аминокисло-

Таблица 3

Характеристики гидрофобности алифатических аминокислот

Аминокислота	Значение гидрофильности	Гидрофильность	Растворимость в воде 25°C, г/100 г	ΔG переноса из гидрофобной среды в воду, кДж/моль	ОМН
глицин	0	-0.67	25.0	10.89	0.65
валин	-1.5	0.91	8.8	-6.20	-0.9
L,D-метионин	-1.3	1.02	3.4	-5.87	-1.1

Таблица 4

Равновесные характеристики сорбции алифатических аминокислот на иминокарбоксильном ионообменнике АНКБ-35 при 298 К

Форма ионообменника	Gly <sup>±</sup>			Val <sup>±</sup>			Met <sup>±</sup>		
	CE, ммоль/г	pK	-Δ <sub>ab</sub> H, кДж/г	CE, ммоль/г	pK	-Δ <sub>ab</sub> H, кДж/г	CE, ммоль/г	pK	-Δ <sub>ab</sub> H, кДж/г
H <sup>+</sup>	4.6±0.2	0.8±0.1	8.9±0.1	1.5±0.1	0.4±0.1	6.6±0.1	0.8±0.0	0.5±0.1	5.1±0.1
Na <sup>+</sup>	0.1±0.0	0.3±0.0	3.1±0.0	3.5±0.2	0.7±0.0	3.6±0.0	4.6±0.1	0.4±0.1	2.5±0.1

ты, стерические препятствия возрастают по мере увеличения размера углеводородного радикала аминокислоты. Напротив фибриллярная депротонированная форма, имеющая до 40% больше объема, сорбирует в большем количестве гидрофобную аминокислоту. При этом выраженная зависимость коэффициентов сорбционного равновесия от степени гидрофобности отсутствует.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования позволяют утверждать, что полиамфолит в большем количестве поглощает биполярный ион в отличие от катионообменников, на которых преимущественно сорбируется ион аминокислоты, в обоих случаях происходит изменение ионной природы сорбтива при переходе к сорбату. Использование для описания сорбционных равновесий феноменологических моделей, специальных уравнений ионного обмена и сорбции бифункциональных соединений, позволило выделить ионообменные емкости, а также определить характеристики поглощения моноионных форм аминокислот. Установлено, что необменное поглощение возникает при степени заполнения ионообменников в интервале 2 – 10 % для различных сорбционных систем.

Процесс взаимодействия аминокислот с полиамфолитом АНКБ-35 протекает по нескольким параллельным механизмам, в системе осуществляются ионообменные и необменные процессы. Энергетические характеристики процесса сорбции биполярных ионов аминокислот показывают, что ионный обмен характерен при небольших концентрациях биполярных ионов в фазе сорбента. Большую роль играют дополнительные взаимодействия, которые обуславливают рост концентрации аминокислот в фазе сорбента. Первичными сорбционными центрами являются бифункциональные группы ионообменников, обладающие равной энергией, а дополнительными активными центрами являются поглощенные аминокислоты, которые в дальнейшем участвуют в сорбат-сорбатном взаимодействии.

С ростом гидрофильности аминокислоты емкость протонированного ионообменника АНКБ-35 увеличивается, а депротонированного – уменьшается.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы № 4.2186.2014/К.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Равновесная сорбция метионина на карбоксильных катионообменниках из растворов различной кислотности / Д. В. Овсянникова [и др.] // Журн. физ. химии. — 2009. — Т. 83, № 5. — С. 961-966.
2. Бондарева Л. П. Энтальпия взаимодействия водного раствора метионина с карбоксильными катионитами в медной форме / Л. П. Бондарева, Д. В. Овсянникова, В. Ф. Селеменев // Журн. физ. химии. — 2009. — Т. 83, № 6 — С. 1021-1025.
3. Влияние ионной силы раствора на комплексообразующие свойства ионитов / В. Д. Копылова [и др.] // Сорбция и хроматография: Сб. — М. : Наука, 1979. — С. 119-123.
4. Полянский Н. Г. Методы исследования ионитов / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская. — М. : Химия. 1976. — 208 с.
5. Якубке Х.-Д. Аминокислоты. Пептиды, Белки / Х.-Д. Якубке, Х. Ешкайт ; пер. с нем. под ред. Ю. В. Митина. — М. : Мир, 1985. — 456 с.
6. Досон Р. Справочник биохимика / Р. Досон [и др.] — М. : Мир, 1991. — 544 с.
7. Определение аминокислот в виде комплексов с медью / Е. Р. Рошаль [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. — 1980. — Т. 14, № 6. — С. 110-114.
8. Пат. 236629 Российская Федерация, МПК G 01 N 21/33. Способ определения концентрации метионина в водных растворах / Бондарева Л. П. [и др.]; заявитель и патентообладатель ГОУВПО Воронеж. гос. технол. акад. — № 2008118451/28; заявл. 13.05.08; опубл. 10.09.09., Бюл. № 25.
9. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов / В. А. Углинская [и др.] — Воронеж: ВГУ, 1989. — 208 с.
10. Казицина Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплецкая — М. : МГУ, 1979. — 237 с.
11. Калориметрическая установка для измерения тепловых эффектов реакций в растворах / Е. В. Григорова [и др.] // Журн. физ. химии. — 2010. — Т.84, № 9. — С. 1791-1794.
12. Пат. 2378629 Российская Федерация, МПК G01K 17/08 В 15/00. Способ калориметрического определения сорбции веществ из растворов / Бондарева Л. П. [и др.]; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронеж. гос. технол. акад. — № 2008142942/28; заявл. 29.10.08; опубл. 10.01.10., Бюл. № 1.
13. Фенелонов В. Б. Введение в физическую

химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов / В. Б. Фенелонов. — М. : Химия, 2002. — 416 с.

14. Либинсон Г. С. Сорбция органических соединений ионитами / Г. С. Либинсон. — М. : Медицина, 1979. — 172 с.

15. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен / Ю. А. Кокотов. — Л. : Химия, 1980. — 152 с.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий*

*Бондарева Л. П., к.х.н., доцент кафедры физической и аналитической химии*

*E-mail: larbon@mail.ru*

*Тел.:(473) 255-07-62;*

16. Frommel C. The apolar surface area of amino acids and its empirical correlation with hydrophobic free energy / C. Frommel // J. Theor. Biol. — 1984. — Vol. 111. — P. 247-260.

17. Sweet R. M. Correlation of sequence hydrophobicities measures similarity in three-dimensional protein structure. / R. M. Sweet, D. Eisenberg // J. Mol. Biol. — 1983. — Vol. 171. — P. 479-488.

*Voronezh State University of Engineering Technologies*

*Bondareva L. P., Ph.D. (Chem.), chair of physical and analytical chemistry*

*E-mail: larbon@mail.ru*

*Tel.:(473) 255-07-62*