

**Для цитирования:**

Лавлинская М.С., Шаталов Г.В., Мокшина Н.Я., Пахомова О.А., Кузнецов В.А. Экстракция и реэкстракция гистидина и рибофлавина сополимерами n-винилкапролактама с 1-винил- и 1-метакрилоил-3,5-диметилпиразолом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 55–60.

**For citation:**

Lavlinskaya M.S., Shatalov G.V., Mokshina N.Ya., Pakhomova O.A., Kuznetsov V.A. Extraction and reextraction of histidine and riboflavin by n-vinylcaprolactame copolymers with 1-vinyl- and 1-methacryloyl-3,5-dimethylpyroazole. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 55–60.

УДК 541.64:542.06:543.42

**М.С. Лавлинская, Г.В. Шаталов, Н.Я. Мокшина, О.А. Пахомова, В.А. Кузнецов**

Мария Сергеевна Лавлинская (✉), Геннадий Валентинович Шаталов, Вячеслав Алексеевич Кузнецов  
Кафедра химии высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, Российская Федерация, 394018  
E-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com (✉), vms159@mail.ru, dr.v.kuznetsov@gmail.com

Надежда Яковлевна Мокшина

Кафедра физики и химии, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», ул. Старых большевиков, 54А, Воронеж, Российская Федерация, 394064  
E-mail: moksnad@mail.ru

Оксана Анатольевна Пахомова

Кафедра химии и биологии, Елецкий государственный университет им. И. А. Бунина, ул. Коммунаров, 28, Липецкая обл., Российская Федерация, 399770  
E-mail: pakhomchic@mail.ru

**ЭКСТРАКЦИЯ И РЕЭКСТРАКЦИЯ ГИСТИДИНА И РИБОФЛАВИНА СОПОЛИМЕРАМИ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С 1-ВИНИЛ- И 1-МЕТАКРИЛОИЛ-3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛОМ**

*На основе синтезированных термочувствительных водорастворимых сополимеров предложены двухфазные водно-солевые системы для извлечения гистидина и рибофлавина из водных сред. Определены константы сополимеризации, установлена возможность проведения реэкстракции  $\alpha$ -аминокислоты и витамина.*

**Ключевые слова:** сополимеры, (ре)экстракция, гистидин, рибофлавин

**M.S. Lavlinskaya, G.V. Shatalov, N.Ya. Mokshina, O.A. Pakhomova, V.A. Kuznetsov**

Maria S. Lavlinskaya (✉), Gennadiy V. Shatalov, Vyacheslav A. Kuznetsov  
Department of Chemistry of Macromolecules Compounds and Colloids, Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, Voronezh, 394018, Russia  
E-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com (✉), vms159@mail.ru, dr.v.kuznetsov@gmail.com

Nadezhda Ya. Mokshina

Department of Chemistry and Physic, Air Force Academy named after Professor N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin, St. Bol'shevikov str., 54 a, Voronezh, 394064, Russia  
E-mail: moksnad@mail.ru

Oksana A. Pakhomova

Department of Chemistry and Biology, I. A. Bunin Yelets State University, Kommunarov str., 28, Yelets, 399788, Russia  
E-mail: pakhomchic@mail.ru

## EXTRACTION AND REEXTRACTION OF HISTIDINE AND RIBOFLAVIN BY N-VINYLCAPROLACTAME COPOLYMERS WITH 1-VINYL- AND 1-METHACRYLOYL-3,5-DIMETHYLPYROZOLE

*Copolymers of N-vinylcaprolactam (VC) with 1-vinyl-3,5-dimethylpyrazole (VDMP) and 1-methacryloyl-3,5-dimethylpyrazole (MDMP) were synthesized by free radical copolymerization in dioxane with azodiisobutironitrole as initiator. Both water-soluble and water-insoluble copolymers were obtained. The copolymers compositions were determined by FTIR and UV-spectroscopy. The copolymerization constants were calculated and they were: for VC ( $M_1$ )–VDMP,  $r_1 = 0.65 \pm 0.03$ ,  $r_2 = 0.43 \pm 0.03$ ; for VC ( $M_1$ )–MDMP,  $r_1 = 0.79 \pm 0.04$ ,  $r_2 = 0.21 \pm 0.02$ . These values show that VC ( $M_1$ ) exhibits somewhat higher activity compared to  $M_2$  and that the tendency toward alternation of comonomer units is more pronounced in VC–MDMP copolymers ( $r_1 r_2 = 0.17$ ) compared to VC–VDMP copolymers ( $r_1 r_2 = 0.27$ ). It was found that VC–VDMP copolymers are water-soluble at VC content higher than 75 mol %, and VC–MDMP copolymers at VC content higher than 88 mol %. The water-soluble copolymers based on VC have lower critical solution temperature. Their values are in range of 54–69 °C. Two-phases water-salts systems based on synthesized water-soluble thermoresponsive copolymers are proposed for histidine and riboflavin (re)extraction in aqueous media. It was found that extraction systems based on VC–VDMP copolymers are more efficient than VC–MDMP systems. Degree of extraction for both substances in a case of VC–VDMP copolymers achieved 96%. Reextraction carried out by thermoprecipitation of VC (co)polymers. It was shown that reextraction is more efficient at pH 7.6 and its degree achieved 61.7 % for histidine.*

**Key words:** copolymers, (re)extraction, histidine, riboflavin

Гомо- и сополимеры N-винилпирролидона (ВП) и N-винилкапролактама (ВК), растворяющиеся в воде и отличающиеся низкой токсичностью, применяют в медицине [1], биотехнологии [2], нанотехнологии [3] и ряде других областей [4].

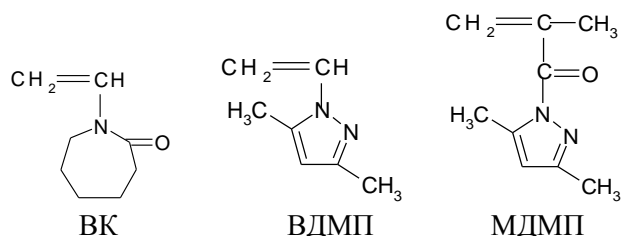
В последнее время поли-N-винилпирролидон (ПВП) и поли-N-винилкапролактама (ПВК) используют вместо токсичных и горючих органических растворителей в экстракционных системах при извлечении из водных сред аминокислот и витаминов [5]. Механизм экстракции предусматривает многоцентровое взаимодействие с полимерами с образованием, прежде всего, межмолекулярных Н-связей [6]. Широкими возможностями для реализации такого взаимодействия характеризуются сополимеры в двухфазных водно-солевых экстракционных системах на основе ВК и сомономеров с пятичленными азотсодержащими азольными циклами, отличающимися комплексообразующей способностью. Наличие в макроцепи азольных циклов позволяет влиять на характер связи биологически активного вещества (БАВ) с сополимером по сравнению с гомополимером.

Актуальной задачей при производстве витаминов и аминокислот, в частности, гистидина и рибофлавина (витамин В<sub>2</sub>), является их выделение и разделение из многокомпонентных сред.

Цель данной работы – синтез новых водорастворимых сополимеров ВК с 1-винил-3,5-диметилпиразолом (ВДМП) и 1-метакрилоил-3,5-диметилпиразолом (МДМП) для применения и установления количественных характеристик (ре)экстракции по отношению к гистидину и рибофлави́ну при их выделении из водных сред.

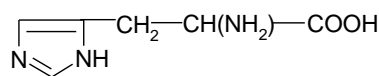
### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сополимеризация ВК с пиразолсодержащими мономерами ранее не проводилась. Нами для сополимеризации использованы перекристаллизованный из гексана ВК («Aldrich», Германия) с  $T_{пл} = 33–34$  °С, синтезированный ВДМП по [7] с  $T_{кип} = 80–82$  °С / 10 мм рт. ст. и МДМП, полученный [8], с  $T_{кип} = 82–84$  °С / 20 мм рт. ст.:

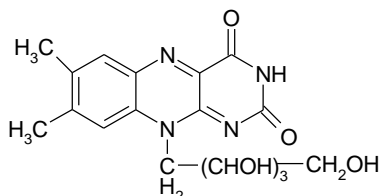


Применяли гистидин марки «хч», рибофлавин универсальный (DSM Nutritional Products, Ltd., Германия). Водные растворы рибофлавина

неустойчивы на свету как при нейтральных, так и при щелочных значениях pH. Все это учитывалось при работе с витамином B<sub>2</sub>.



Гистидин



Рибофлавин

Сополимеризацию ВК с ВДМП и ВК с МДМП проводили в диоксане марки «чда» с концентрацией сомономеров  $[M_1]+[M_2] = 15\%$  масс. и содержанием 0,15 % масс. инициатора динитрила азобисизомаляной кислоты (ДАК) с  $T_{пл} = 102-103$  °C при 65 °C. Соотношение сомономеров в смеси изменяли в пределах 0,1-0,9 мол. долей. Реакционную смесь предварительно подвергали многократной дегазации в вакууме при замораживании жидким азотом. В случае определения констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  конверсия всех сополимеров составляла 5-7% масс. Сополимеры, получаемые при степенях превращения 71-75% масс. и используемые для изучения сорбционных свойств, синтезировали аналогично за исключением времени, которое составляло 6 ч. Сополимеры из раствора высаживали петролевым эфиром и пересаждали растворением из диоксана, сушили в вакууме при 55-60 °C до постоянной массы.

Для определения составов сополимеров применяли УФ-спектроскопию с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-1800. ИК спектры регистрировали в диапазоне частот 4400-400 см<sup>-1</sup> на спектрофотометре Bruker Vertex 70 с Фурье-преобразователем методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Количество звеньев ВДМП и МДМП в сополимерах находили УФ-спектроскопически с учетом величины оптической плотности мономеров в хлороформе при 238 нм для мономеров с пирозольным циклом и 190 нм для ВК. Состав сополимеров, определяемый методом ИК-спектроскопии, вычисляли из соотношения площадей полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям >C=O группы (1635 см<sup>-1</sup>) ВК и полосы поглощения 1550 см<sup>-1</sup>, относящейся к пирозольному циклу ВДМП и МДМП [1, 9, 10].

Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  вычисляли согласно [11].

Относительную вязкость растворов сополимеров измеряли в диоксане при 20±0,2 °C с помощью вискозиметра Уббелоде, характеристическую вязкость  $[\eta]$  сополимеров вычисляли общепринятым способом. Нижнюю критическую температуру растворения (НКТР) сополимеров определяли визуально при нагревании 1 %-ного масс. водного раствора сополимера.

Расчет коэффициентов распределения D и степеней извлечения R гистидина и рибофлавина после их экстракции осуществляли в соответствии с [12, 13]. Оптическую плотность водно-солевого раствора аминокислоты или витамина измеряли при заранее определенных характеристических длинах волн: 211 и 445 нм для гистидина и рибофлавина соответственно. В качестве высаливателя применяли сульфат аммония с концентрацией 15 % масс.

Для проведения реэкстракции в системах ВК-ВДМП и ВК-МДМП отбирали полимерные фазы, выделившиеся в процессе экстракции, растворяли их в 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при комнатной температуре. Выделившиеся после нагревания до НКТР сополимеры отделяли центрифугированием. Концентрации гистидина и рибофлавина в растворе определяли спектрофотометрически. Степень реэкстракции  $\alpha$  рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C}{C_0} \cdot 100,$$

где  $C$  – концентрация гистидина или рибофлавина в растворе после термоосаждения, мг/см<sup>3</sup>,  $C_0$  – концентрация гистидина или рибофлавина в полимерной фазе, мг/см<sup>3</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение радикальной сополимеризации ВК с мономерами ВДМП и МДМП показало, что процесс в диоксане при термоиницировании с помощью ДАК протекает в гомогенных условиях, при этом образуются растворимые во многих органических соединениях сополимеры. Установлено, что сополимеры ВК-ВДМП водорастворимы при содержании ВК более 75 % мол., а в случае ВК-МДМП при наличии ВК выше 88% мол.

Вычисленные константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  для ВК(M<sub>1</sub>)-ВДМП ( $r_1 = 0,65 \pm 0,03$ ;  $r_2 = 0,43 \pm 0,03$ ), как и в случае ВК-МДМП ( $r_1 = 0,79 \pm 0,04$ ;  $r_2 = 0,21 \pm 0,02$ ), указывают на большую активность ВК. Величины  $r_1 < 1$  и  $r_2 < 1$  свидетельствуют о склонности к чередованию в макро-

цепи звеньев сомономеров. Относительно меньшая активность МДМП в сополимере ВК-МДМП по сравнению с сополимером ВК-ВДМП может быть объяснена влиянием стерического фактора вследствие наличия метакрилоильных звеньев у МДМП.

Значения величин характеристической вязкости  $[\eta]$  для сополимеров ВК-ВДМП и ВК-МДМП с учетом соответствующих соотношений звеньев в макроцепи существенно не отличаются. С возрастанием в макроцепи доли звеньев ВК во всей области составов сополимеров наблюдается увеличение значений  $[\eta]$  у сополимеров ВК-ВДМП с 0,09 до 0,38 дл/г, у сополимеров ВК-МДМП от 0,13 до 0,49 дл/г.

Способность сополимеров ВК к термоосаждению из водных растворов позволяет проводить рекстракцию [1, 13]. Установлено, что у сополимеров ВК-ВДМП и ВК-МДМП с содержанием 0,1 мол. дол. пиразолсодержащих звеньев НКТР составляют соответственно 54 °С и 57 °С. С увеличением доли пиразолсодержащих звеньев до 0,2 мол. дол. значения НКТР для сополимеров возрастают соответственно до 65 °С и 69 °С. Из этого следует, что выделение сополимеров из раствора в отдельную фазу происходит при более высокой температуре, чем у ПВК [1]. Увеличение НКТР связано с наличием в макроцепях пиразольных циклов. Особенности в изменении НКТР у водных растворов сополимеров могут быть объяснены с учетом представлений о полимер-гидратном комплексе [1], который образуется в результате взаимодействия молекул воды и их ассоциатов с группами  $>C=O$  звеньев капролактама и атомов азота азольных циклов за счет Н-связей. Наличие пиразольных циклов способствует образованию Н-связей и самоассоциации через диполь-дипольные и другие взаимодействия.

Способность к комплексообразованию полимеров на основе ВК с БАВ является одним из важнейших факторов, позволяющем применять их в качестве экстрагентов [4, 5, 12].

Установлено, что водно-солевые растворы экстракционных систем с участием сополимеров и использованных БАВ характеризуются значениями рН в интервале 4,2-4,4. С учетом [14] следует, что в кислой среде аминокислота содержит недиссоциированную  $-COOH$  и протонированную  $N^+H_3$ -группы. Наличие в системе цвиттериона возможно в широком диапазоне рН. Изучение взаимодействия рибофлавина с сополимерами возможно с учетом его устойчивости только в кислой среде [15].

Образование комплексов (ассоциатов) в водных растворах смесей ВК-ВДМП и ВК-МДМП

с гистидином подтверждается смещением максимумов УФ-светопоглощения с 192 до 203 нм по сравнению со светопоглощением индивидуальных сополимеров. В случае рибофлавина смещение максимумов светопоглощения наблюдается с 192 до 210 нм. При этом результаты УФ-спектроскопического анализа для ВК-ВДМП и для ВК-МДМП близки.

На комплексообразование водорастворимых полимеров со звеньями ВК большое влияние оказывают поляризованные молекулы воды, которые играют роль цепочечных мостиковых ассоциатов [16]. Взаимодействие сополимеров с гистидином и рибофлавином может проходить с образованием Н-связей между  $>C=O$  группами звеньев ВК, МДМП, N-атомами пиразольного цикла в звеньях ВДМП, МДМП и функциональными группами аминокислоты. Взаимодействие рибофлавина с сополимерами возможно за счет  $>C=O$ , NH, OH-групп и атомов азота. Комплексообразование может проходить через образование связей между  $-COO^-$  и  $-N^+H_3$  и поляризованными молекулами воды из гидратного окружения  $>C=O$  групп молекул ВК. Кроме того, полимеры на основе ВК в кислой среде проявляют свойства, которые присущи катионным полиэлектролитам [17].

**Таблица 1**

**Отнесение полос поглощения валентных колебаний связей в ИК-спектрах сополимеров ВК-ВДМП и ВК-МДМП до (1) и после (2) экстракции с гистидином и рибофлавином**

**Table 1. Assignment of the absorption bands of VK-VDMP and VK-MDMP in the IR spectra (1) before and (2) after extraction with histidine and riboflavin**

Полосы поглощения связей	Волновое число $\nu$ , $cm^{-1}$	
	1	2
C=O группы в ВК-ВДМП с гистидином	1618	1614
C=O группы в ВК-МДМП с рибофлавином	1618	1610
C=N пиразольного цикла ВК-ВДМП с гистидином	1416	1404
C=N пиразольного цикла ВК-МДМП с рибофлавином	1416	1400
COO <sup>-</sup> ассиметричные гистидина	1560	1555
N <sup>+</sup> H <sub>3</sub> симметричные гистидина	1390	1380
ОН-группы воды, связанные с C=O группами звеньев ВК в ВК-ВДМП	3367	3390

В исследуемых системах не исключаются также возможные ион-ионные, ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. В табл. 1

приведены сведения о взаимодействиях в системах сополимер-БАВ, в частности, об изменении волновых чисел характеристических полос поглощения водных растворов до и после экстракции.

В табл. 2 приведены коэффициенты распределения  $D$  и степень извлечения  $R$  гистидина и рибофлавина с учетом установленного влияния условий извлечения при использовании гомо- и сополимеров ПВК с близкими значениями  $[\eta]$ . Присутствие в макроцепи небольшого числа звеньев ВДМП в пределах 0,02–0,08 мол. долей способствует увеличению степени извлечения, которая составляет более 90% при мало изменяющихся параметрах  $D$ . Сополимеры, в отличие от гомополимеров ВК, характеризуются более высокими значениями  $R$ . Это объясняется наличием в макроцепи сополимеров звеньев с пиразольным циклом, проявляющих комплексообразующую способность, характеризующихся неравномерным распределением электронной плотности и наличием нуклеофильных центров [14]. Это способствует усилению Н-связей гистидина и рибофлавина с сополимерами и осуществлению других типов взаимодействий.

Таблица 2

**Количественные характеристики экстракции гистидина и рибофлавина в двухфазных системах на основе сополимеров ( $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\eta] = 0,36\text{--}0,38$  дл/г в диоксане)**

**Table 2. Quantitative extraction characteristics of histidine and riboflavin in two phase systems based on copolymers ( $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\eta] = 0,36\text{--}0,38$  dl/g in dioxane)**

№ п/п	БАВ	(Со)полимер	Содержание ВК, мол. дол.	Соотношение фаз, $r$	$D$	$R$ , %	
1	Гистидин	ВК-ВДМП	0,92	10:4	99,1	95	
2			0,95	10:4	99,5	96	
3			ВК-МДМП	0,98	10:4	98,7	91
4				ВК	1,00	10:4	41,3
5	Рибофлавин	ВК-ВДМП	0,95	10:3	91,4	87	
6				10:4	115,2	94	
7				10:5	97,1	94	

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Кирш Ю.Э.** Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. М.: Наука. 1998. 252 с.
2. **Шевченко Н.Н., Панкова Г.А., Евсеева Т.Г.** *Высокомолек. соед. Б.* 2014. Т. 56. № 2. С. 144-150.
3. **Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В., Куличихин В.Г., Карпачева Г.П., Тальрозе Р.В., Кудрявцев Я.В.** *Успехи химии.* 2013. Т. 82. № 4. Р. 303-332.
4. **Чурилина Е.В., Шаталов Г.В.** Полимеры на основе *N*-

Изучение реэкстракции, осуществляемой нагреванием водных растворов комплексов сополимеров с БАВ до НКТР и сопровождающейся выделением полимера в отдельную фазу, проведено для гистидина в области рН 5,7–9,6 и рибофлавина в кислой среде (табл. 3). Установлено, что степень реэкстракции в случае комплексов БАВ с сополимерами ниже по сравнению с гомополимером ПВК. На реэкстракцию влияет величина рН; наибольшее значение степени реэкстракции гистидина при использовании комплексов сополимеров отвечает его изоэлектрической точке (рН 7,6). Такое влияние рН на степень извлечения объясняется более низким суммарным эффектом ион-ионного взаимодействия в щелочной среде между (со)полимерами и БАВ с учетом относительно высокого содержания в макроцепи звеньев ВК и отсутствием полиэлектролитных свойств.

Таблица 3

**Степень реэкстракции гистидина и рибофлавина водорастворимыми полимерами**  
**Table 3. Degree of reextraction of histidine and riboflavin by water soluble polymers**

№ п/п	(Со)полимер	Содержание ВК, мол. дол.	$\alpha$ , %		
			рН=5,7	рН=7,6	рН=9,6
Гистидин					
1	ВК-ВДМП	0,92	18,5	56,1	29,7
2	ВК-ВДМП	0,95	13,4	52,8	24,2
3	ВК-МДМП	0,96	19,6	64,3	38,3
4	ВК-МДМП	0,98	14,1	61,7	34,1
5	ПВК	1,00	58,4	78,4	42,1
Рибофлавин					
6	ВК-ВДМП	0,95	16,7	-	-
7	ПВК	1,00	61,5	-	-

Таким образом, синтезированные водорастворимые сополимеры обеспечивают более эффективное проведение экстракции гистидина и рибофлавина из водных сред по сравнению с гомополимером ПВК. При реэкстракции более высокие степени извлечения БАВ наблюдаются при использовании гомополимера.

## REFERENCES

1. **Kirsh Yu.E.** Poly-*N*-vinylpyrrolidone and other poly-*N*-vinylamides. M.: Nauka. 1998. 252 p. (in Russian).
2. **Shevchenko N.N., Pankova G.A., Evseeva T.G., Shabsel's B.M., Baigil'din V.A., Men'shikova A.Yu.** *Polymer Science. Ser. B.* 2014. V. 56. N 2. P.132-138.
3. **Gerasin V.A., Antipov E.M., Karbushev V.V., Kulichi-khin V.G., Karpacheva G.P., Talroze R.V., Kudryavtsev Ya.V.**

- винилкапролактама. Воронеж: ВГТА. 2011. 175 с.
5. Mokshina N.Ya., Bykovskiy D.V., Shatalov G.V. *Am. J. Appl. Sci.* 2015. V. 12. № 12. P. 1032-1034.
  6. Шкинев В.М., Мокшина Н.Я., Хохлов В.Ю., Спиваков Б.Я. *ДАН.* 2013. Т. 448. С. 427-430.
  7. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Цыпина Н.А., Ратовский Г.В., Верещагин Л.И., Смирнов А.И. *Журн. орган. химии.* 2002. Т. 38. № 7. С. 1099-1101.
  8. Шаталов Г.В., Преображенский С.А., Михантьев Б.И., Позина Е.Н. *Высокомолек. соед. Б.* 1980. Т. 22. № 3. С. 192-195.
  9. Лебедева О.В., Пожидаев Ю.Н., Шаглаева Н.С., Поздняков А.С., Бочкарева С.С., Еськова Л.А. *Журн. прикл. химии.* 2011. Т. 84. № 1. С. 128-132.
  10. Лавров Н.А., Николаев А.Ф. *Журн. прикл. химии.* 1990. № 5. С. 1204-1206.
  11. Езриелев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. *Высокомолек. соед. А.* 1969. Т. 11. № 8. С. 1670-1681.
  12. Коренман Я.И., Мокшина Н.Я., Зыков А.В., Быковский Д.В., Шаталов Г.В. *Журн. физич. химии.* 2011. Т. 85. № 11. С. 2142-2146.
  13. Ерина О.В., Хохлов В.Ю., Шаталов Г.В., Селеменев В.Ф. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. Вып. 3. С. 52-55.
  14. Нейланд О.Я. *Органическая химия.* М.: Высш. шк. 1990. 751 с.
  15. Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. *Биологическая химия.* М.: Медицина. 1998. 704 с.
  16. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г. *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29. № 2. С. 211-223.
  17. Шаталов Г.В., Вережников В.Н., Плаксицкая Т.В., Кузнецов В.А., Пояркова Т.Н. *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. № 6. С. 892.
  4. Churilina E.V., Shatalov G.V. *Polymers based on N-vinylcaprolactam.* Voronezh: VGTA. 2011. 175 p. (in Russian).
  5. Mokshina N.Ya., Bykovskiy D.V., Shatalov G.V. *Am. J. Appl. Sci.* 2015. V. 12. N 12. P. 1032-1034.
  6. Shkinev V.M., Mokshina N.Ya., Khokhlov V.Yu., Spivakov B.Ya. *DAN.* 2013. V. 448. Part 2. P. 49-51.
  7. Kizhnyaev V.N., Pokatilov F.A., Tsypina N.A., Ratovskii G.V., Vereshchagin L.I., Smirnov A.I. *Rus. J. Org. Chem.* 2002. V. 38. N 7. P. 1056-1058.
  8. Shatalov G.V., Preobrazhenskiy S.A., Mikhant'ev B.I., Pozina E.N. *Vysokomolek. Soed. B.* 1980. V. 22. N 3. P. 192-195 (in Russian).
  9. Lebedeva O.V., Pozhidaev Yu.N., Shaglaeva N.S., Pozdnyakov A.S., Bochkareva S.S., Es'kova L.A. *Zhurn. Prikl. Khimii.* 2011. V. 84. N 1. P. 128-132 (in Russian).
  10. Lavrov N.A., Nikolaev A.F. *Zhurn. Prikl. Khimii.* 1990. N 5. P. 1204-1206 (in Russian).
  11. Yezrielev A.I., Brokhina A.L., Roskin E.S. *Vysokomolek. Soed. A.* 1969. V. 11. N 8. P. 1670-1681 (in Russian).
  12. Korenman Ya.I., Mokshina N.Ya., Zykov A.V., Bykovskii D.V., Shatalov G.V. *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 85. N 11. P. 2000-2004.
  13. Yerina O.V., Khokhlov V.Yu., Shatalov G.V., Selemenev V.F. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 5. P. 52-55 (in Russian).
  14. Neyland O.Ya. *Organic chemistry.* M.: Vyssh. shk. 1990. 751 p. (in Russian).
  15. Berezov T.T., Korovkin B.F. *Biological chemistry.* M.: Meditsina. 1998. 704 p. (in Russian).
  16. Anufrieva E.V., Krakovyak M.G. *Vysokomolek. Soed. A.* 1987. V. 29. N 2. P. 211-223 (in Russian).
  17. Shatalov G.V., Verezhnikov V.N., Plaksitskaya T.V., Kuznetsov V.A., Poyarkova T.N. *Polymer Science. Ser. A.* 2006. V. 48. N 6. P.563-568.

Поступила в редакцию 20.02.2016  
Принята к опубликованию 20.05.2016

Received 20.02.2016  
Accepted 20.05.2016