

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.723.23

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ БЕЛКОВ РАЗНОЙ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ
НАНОТРУБКАХ

© 2024 г. Л.Ф. Атыкшева^{а, *}, И.А. Костюков^а, С.А. Фастов^б, Д.А. Федосов^а, О.В. Шуткина^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^бООО «Нанотехнологии и инновации», Москва, Россия

*e-mail: Atyaksheva@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 31.05.2023

После доработки 31.05.2023

Принята к публикации 14.06.2023

Исследована адсорбция белков с различными молекулярными массами – лизоцима ($M_R=14300$), гемоглобина ($M_R=65000$), бычьего сывороточного альбумина ($M_R=66000$) и щелочной фосфатазы ($M_R=138000$) на галлуазитах, средние значения внутренних диаметров нанотрубок которых составляют 12.5, 30 и 50 нм соответственно. Получены изотермы адсорбции, определены предельные величины адсорбции, из которых рассчитаны площадки, приходящиеся на одну молекулу белка на поверхности галлуазита. Сделан вывод, что величина адсорбции белка зависит как от его молекулярной массы (размера), так и от внутреннего диаметра нанотрубок. Внутренняя поверхность образцов галлуазита обладает различной доступностью для белковых молекул: при диаметре нанотрубок 12.5 нм она недоступна для адсорбции всех исследованных белков. Наибольшую доступность внутренней поверхности для белковых молекул показал галлуазит с внутренними диаметрами нанотрубок 50 нм.

Ключевые слова: галлуазит, ЯМР, лизоцим, гемоглобин, БСА, щелочная фосфатаза, адсорбция.

DOI: 10.31857/S0044453724020136, EDN: RCTRPG

ВВЕДЕНИЕ

Природные алюмосиликатные нанотрубки – галлуазит – состоят из закрученных в трубки слоев оксидов алюминия и кремния, причем слой оксида алюминия находится внутри трубки, а слой оксида кремния – снаружи [1, 2]. Ещё одна особенность галлуазита заключается в том, что в диапазоне pH 2.5–8.5 внутренняя поверхность нанотрубки заряжена положительно, а внешняя – отрицательно [2, 3]. Благодаря своим структурным особенностям галлуазит обладает уникальными адсорбционными свойствами, что позволяет использовать его в водоподготовке для очистки от различных загрязняющих веществ [3, 4]. Высокая биосовместимость галлуазита, его нетоксичность и отсутствие биодеградации благоприятны для использования адсорбента в медицине

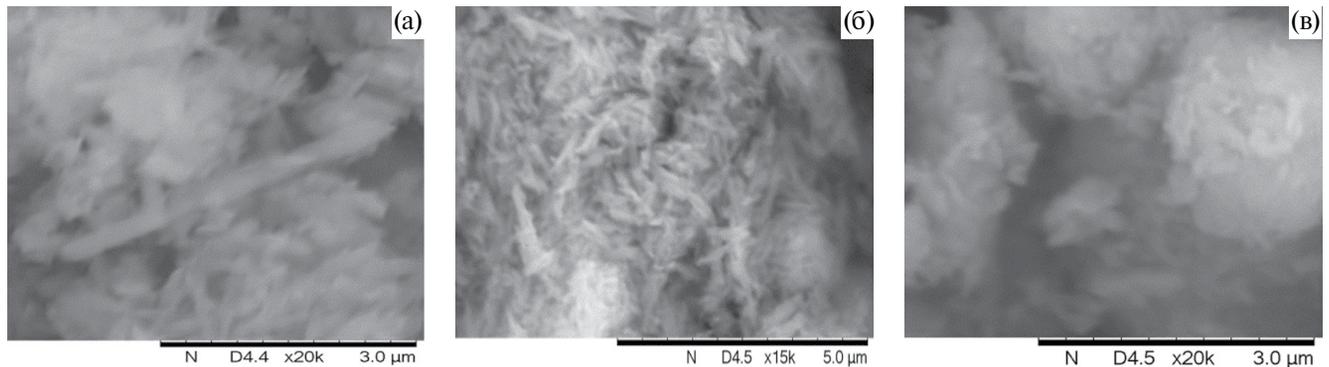
для контролируемой доставки лекарств, в косметологии и даже при создании костных имплантов [5, 6]. Использование галлуазита перспективно также в качестве подложки для катализаторов [7].

Что касается белковых молекул, то к настоящему времени исследована адсорбция более двадцати белков на галлуазитах различных месторождений [8]. На основе некоторых ферментов, иммобилизованных на галлуазите и его композитах, получены активные и стабильные биокатализаторы [9]. Системы «галлуазит – фермент» перспективны также при создании биосенсоров [10].

Основная современная концепция адсорбции белков на галлуазите [11] учитывает разные заряды внутренней и внешней поверхности нанотрубок и суммарный заряд поверхности

Таблица 1. Текстульные параметры исследованных образцов галлуазита

Образец	Производитель	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_1, \text{ нм}$	$D_2, \text{ нм}$
Hal-1	ООО «МТиНМ», РФ	30	2	0.14	3.5	50
Hal-2	Sigma- Aldrich, США	50	-	0.25	3.5	30
Hal-3	ООО «МТиНМ», РФ	50	7	0.15	3.5	12.5

**Рис. 1.** Микрофотографии образцов галлуазита: Hal-1 (а), Hal-2 (б), Hal-3 (в).

белковой глобулы. Молекулы белка в растворе в изоэлектрической точке не имеют заряда. Если $\text{pH} > \text{pI}$, поверхность заряжена отрицательно, а в случае, когда $\text{pH} < \text{pI}$, поверхность молекулы имеет суммарный положительный заряд. Поэтому если адсорбцию проводить при $\text{pH} > \text{pI}$, то белок должен адсорбироваться на внутренней поверхности нанотрубок, заряженной положительно. При $\text{pH} < \text{pI}$ молекулы белка должны адсорбироваться на внешней поверхности нанотрубок, имеющей отрицательный заряд.

Эта концепция не учитывает того, что на поверхности белковой глобулы присутствуют гидрофобные, положительно или отрицательно заряженные области, каждая из которых может принимать участие в адсорбционном взаимодействии с адсорбентом, причём гидрофобные взаимодействия считаются наиболее сильными [12]. Кроме того, нельзя не учитывать соотношения размера белковой глобулы и внутреннего диаметра нанотрубок галлуазита. В литературе имеются сведения, что молекулы белков могут свободно проникать лишь в поры, размер которых в 3–5 раз превышает диаметр молекулы [13]. В связи с этим в нашей работе поставлена задача: сравнить закономерности адсорбции белков с разными молекулярными массами на образцах галлуазита, внутренний

диаметр нанотрубок которых различается в несколько раз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные образцы галлуазита. Для адсорбции белков использованы образцы галлуазита месторождений России и США. Для характеристики свойств галлуазитов использовали низкотемпературную сорбцию азота, сканирующую электронную микроскопию и ЯМР-спектроскопию. Параметры пористой структуры образцов, найденные по результатам низкотемпературной сорбции азота, приведены в табл. 1. Исследование характеристик пористой структуры галлуазитов проводили на автоматическом сорбтометре ASAP 2020 фирмы Micromeritics по стандартным методикам.

Значения D_1 и D_2 , приведенные в таблице, – это показатели положений максимумов на кривых распределения объемов пор по их размерам. Первый максимум (D_1) – поры внутренней поверхности галлуазита, второй максимум (D_2) соответствует среднему размеру внутренних диаметров нанотрубок [14].

На рис. 1 приведены микрофотографии образцов галлуазита, полученные на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6000 NeoScore. По этим снимкам видно, что образцы Hal-1 и Hal-2 состоят в основном

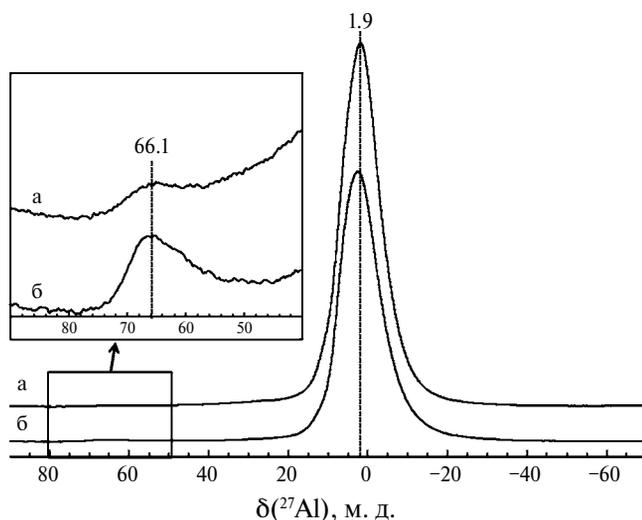


Рис. 2. Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{27}Al образцов Hal-1(а), Hal-2(б).

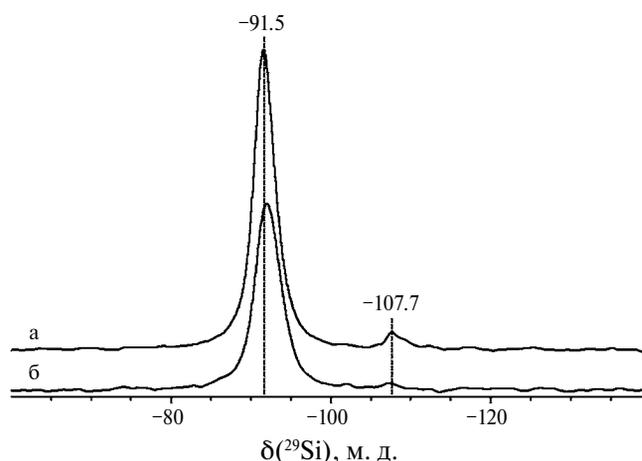


Рис. 3. Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{29}Si образцов Hal-1(а), Hal-2(б).

из трубчатых структур. В образце Hal-3 помимо трубчатых структур присутствуют сферические и пластинчатые структуры, а также их агрегаты.

Спектроскопия ЯМР твёрдого тела. Для анализа структуры галлуазитов использовали спектроскопию ЯМР при вращении под магическим углом (ВМУ). Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si были зарегистрированы на спектрометре Bruker AVANCE-II 400 WB на частотах 104.2 (^{27}Al) и 79.5 (^{29}Si) МГц с использованием 4 мм H/X/Y MAS WVT датчика. Для получения спектров ВМУ ЯМР использовали одноимпульсную последовательность с прямой поляризацией. Скорость вращения образцов составляла 12 кГц. В качестве внешних стандартов химического сдвига использовали $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Обработку спектров проводили с использованием программы TopSpin 2.1 фирмы Bruker.

В спектрах ЯМР ВМУ на ядрах ^{27}Al (рис. 2) образцов галлуазита видны сигналы при 1.9

и 66.1 м.д., относящиеся к октаэдрическим Al(VI) и тетраэдрическим Al(IV) атомам соответственно. Основной конфигурацией атомов алюминия в структуре обоих образцов является октаэдр, причём для Hal-1 сигнал 66.1 м.д. значительно ниже по интенсивности в сравнении с образцом Hal-2. Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{29}Si (рис. 3) образцов галлуазита содержат типичный сигнал при -91.5 м.д., относящийся к окружению $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$ [15, 16]. Также виден низкоинтенсивный сигнал при -107.7 м.д., относящийся к $\text{Si}(\text{OSi})_4$. Он может быть связан с наличием примеси кварца в образцах галлуазитов [17].

Краткая характеристика белков. Исследована адсорбция лизоцима куриного яйца, бычьего сывороточного альбумина (БСА), бычьего гемоглобина и щелочной фосфатазы слизистой кишечника быка. Некоторые характеристики этих белков приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, молекулярные массы белков различаются практически на порядок,

Таблица 2. Исследованные в работе белки

Белок	M_R	l , нм	d , нм	pI
Лизоцим	14300	$4.5 \times 3 \times 3$	3.5	10.5–11
Гемоглобин	65000	$6.4 \times 5.5 \times 5.0$	6.2	6.8–6.9
БСА	66000	$14 \times 4 \times 4$	7.1	4.8–5.4
Щелочная фосфатаза	138000	-	-	5.7

Обозначения: l – размеры, d – эффективный диаметр молекулы.

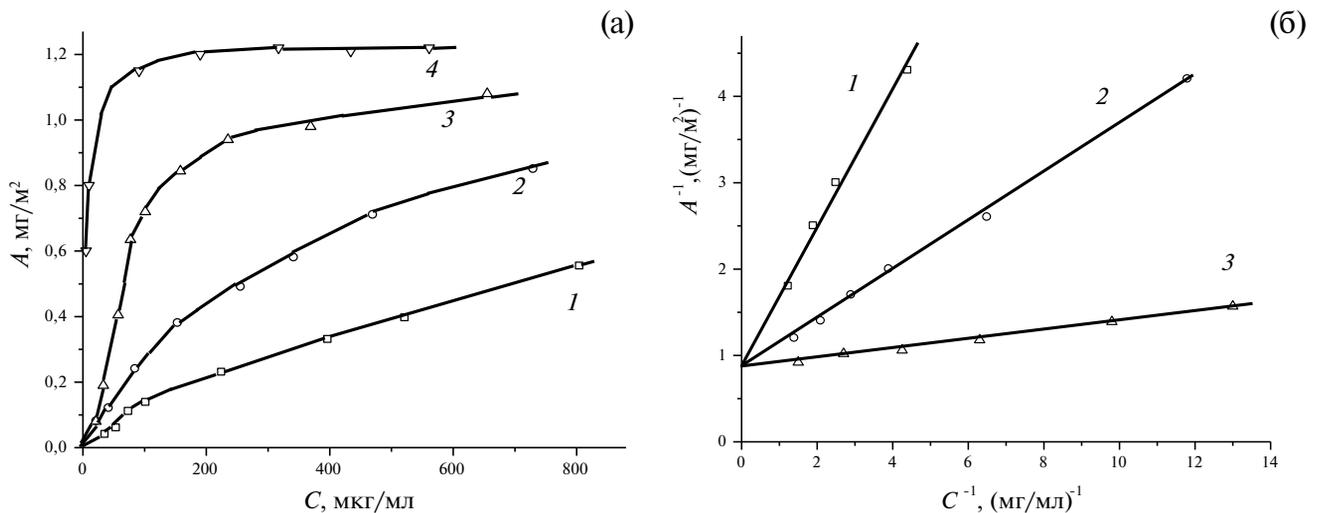


Рис. 4. Изотермы адсорбции гемоглобина на галлуазите Hal-1: а – для времён адсорбции 1 (1), 2(2), 5 (3) и 15 (4) суток; б – эти же изотермы в линейных координатах уравнения Ленгмюра.

изоэлектрические точки (pI) изменяются от слабокислых (БСА и фосфатаза) до нейтральных (гемоглобин) и щелочных (лизоцим). Содержание белка в препаратах составило 99% для БСА, 98% для гемоглобина, 52% для лизоцима и 25% в случае щелочной фосфатазы. Содержание белка в препаратах лизоцима и щелочной фосфатазы определено в данной работе по методу Бредфорда.

Адсорбционные измерения. Адсорбцию белков проводили из их водных растворов при температуре $6\text{ }^\circ\text{C}$. К навескам галлуазита 100 мг добавляли по 5 мл раствора белков с концентрациями от 20 до 1000 $\mu\text{g/ml}$ и оставляли в холодильнике. Время адсорбции варьировали от 1 до 15 суток в случае гемоглобина, адсорбцию других белков проводили в течение 2–5 суток. Величину адсорбции определяли по разнице концентраций белка до начала адсорбции и после окончания адсорбции. Полученные результаты использовали для построения изотерм адсорбции. После завершения адсорбции образцы отделяли от раствора, тщательно промывали водой, добавляли по 5 мл дистиллированной воды и оставляли в холодильнике на 5 суток для проверки обратимости адсорбции. Проведённое исследование показало, что в указанных условиях с поверхности галлуазитов удалось десорбировать до 7% лизоцима и не более 2% остальных белков.

Анализ концентрации белков. Для определения концентрации белка использовали

спектрофотометрический метод анализа. При анализе БСА, лизоцима и фосфатазы использовали способность белков поглощать ультрафиолетовое излучение. Измерение оптической плотности проводили в пластиковых кюветках 0.5 см при $\lambda = 280\text{ nm}$ на спектрофотометре GENESIS-5. Для анализа концентрации гемоглобина использовали аналитическую полосу Core (400 nm). Измерения проводили на спектрофотометре Jenway 6310. Предварительно для каждого белка строили калибровочные графики.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сложность белка как адсорбата связана с наличием на его поверхности неодинаковых контактных участков, возможностью многоочечного связывания с носителем и другими факторами [18]. Топография поверхности белковой глобулы формируется частью полипептидной цепи, которая состоит из пептидных единиц (мономеров) – $\text{C}_\alpha\text{RH-CO-NH-}$. Радикал R у α -углеродного атома представляет собой полярный, но чаще неполярный или гидрофобный аминокислотный остаток. На различных участках поверхности эти остатки формируют неполярные или полярные скопления, создавая соответствующие контактные участки, способные к взаимодействию с поверхностью адсорбента. Адсорбция белков, как правило, необратима, однако экспериментально обнаруживается предшествующая обратимая стадия

Таблица 2. Величины предельной адсорбции белков на образце Hal-2 ($D_{cp} = 30$ нм)

Белок	M_R	d , нм	Предельная адсорбция A_{max}		
			мг/г	мг/м ²	моль/м ²
Лизоцим	14300	3.5	47.6	0.95	6.6×10^{-8}
Гемоглобин	65000	6.2	45.7	0.91	1.4×10^{-8}
БСА	66000	7.1	45.4	0.91	1.4×10^{-8}
Щелочная фосфатаза	138000	-	30.6	0.61	0.4×10^{-8}

[18, 19]. Необратимое связывание возникает, когда поверхность белка контактирует с поверхностью носителя той частью поверхности, где возможно образование оптимального числа связей. В результате величина адсорбции зависит от времени контакта белка с поверхностью адсорбента.

Влияние времени адсорбции. На примере адсорбции гемоглобина рассмотрим, как меняется количество адсорбированного белка с увеличением времени адсорбции. Соответствующие изотермы приведены на рис. 4.

Из приведенного рисунка видно, что с возрастанием времени контакта белка с адсорбентом меняется величина адсорбции и вид изотерм. При временах адсорбции от 1 до 5 суток начальные участки изотерм имеют S-образный вид, но при концентрациях выше 100 мкг/мл спрямляются в линейных координатах уравнения Ленгмюра (рис. 4б). Изотермы адсорбции различных белков на других глинистых минералах также были описаны уравнением Ленгмюра [20]. При увеличении времени контакта гемоглобина и галлуазита до 15 суток величина адсорбции достигает предельной величины 1.25 мг/г, а изотерма приобретает вид, характерный для необратимой адсорбции. Такая же предельная величина получена при спрямлении трёх других изотерм в линейных координатах уравнения Ленгмюра (рис. 4б). Аналогичные закономерности получены и для других белков. В дальнейшем все закономерности будут рассмотрены для времен адсорбции 5 суток.

Зависимость величины адсорбции белков от их молекулярной массы. Для исследования данной зависимости рассмотрим результаты адсорбции четырех белков с относительными молекулярными массами от 14300 до 138000 на образце Hal-2 (средний внутренний диаметр

нанотрубок – 30 нм). Полученные результаты представлены в табл. 2 и на рис. 5.

Сравнение результатов, приведённых в табл. 3, показывает, что адсорбция фосфатазы – самого крупного белка – приблизительно в полтора раза меньше, чем адсорбция трёх других белков, если расчёт вести в мг/г (адсорбента) или мг/м² (поверхности). Если же предельную адсорбцию рассчитать в моль/м², то прослеживается тенденция: чем больше молекулярная масса белка, тем меньше его молекул размещается на поверхности. Молекулярные массы лизоцима и щелочной фосфатазы различаются практически на порядок, и величина адсорбции лизоцима (в моль/м²) больше адсорбции фосфатазы в 16.5 раз на рассмотренном образце.

Адсорбция лизоцима достигает предельной величины при его концентрации в растворе 350–400 мкг/мл (рис. 5), тогда как при адсорбции остальных белков степень заполнения при этих концентрациях не превышает 60%. Ранее [21] показано, что скорость адсорбции лизоцима на силикагеле и высокопористом кремнезёме также выше, чем у гемоглобина. Следует отметить, что изотермы адсорбции гемоглобина (M_R 65000) и БСА (M_R 66000) практически совпадают (рис. 5).

Влияние размера внутреннего диаметра нанотрубок на адсорбцию белков. Эту зависимость проследим на примере адсорбции бычьего сывороточного альбумина (БСА) на трёх образцах галлуазита, различающихся внутренними диаметрами нанотрубок (рис. 6.). Из изотерм, приведённых на рис. 6а, видно, что адсорбция (в мг/м²) возрастает с увеличением внутреннего диаметра галлуазита. Адсорбция в мг/г (рис. 6б) одинакова на образцах со средними диаметрами нанотрубок 30 и 50 нм. Аналогичные зависимости получены и для других исследованных белков (табл. 3). Зависимость

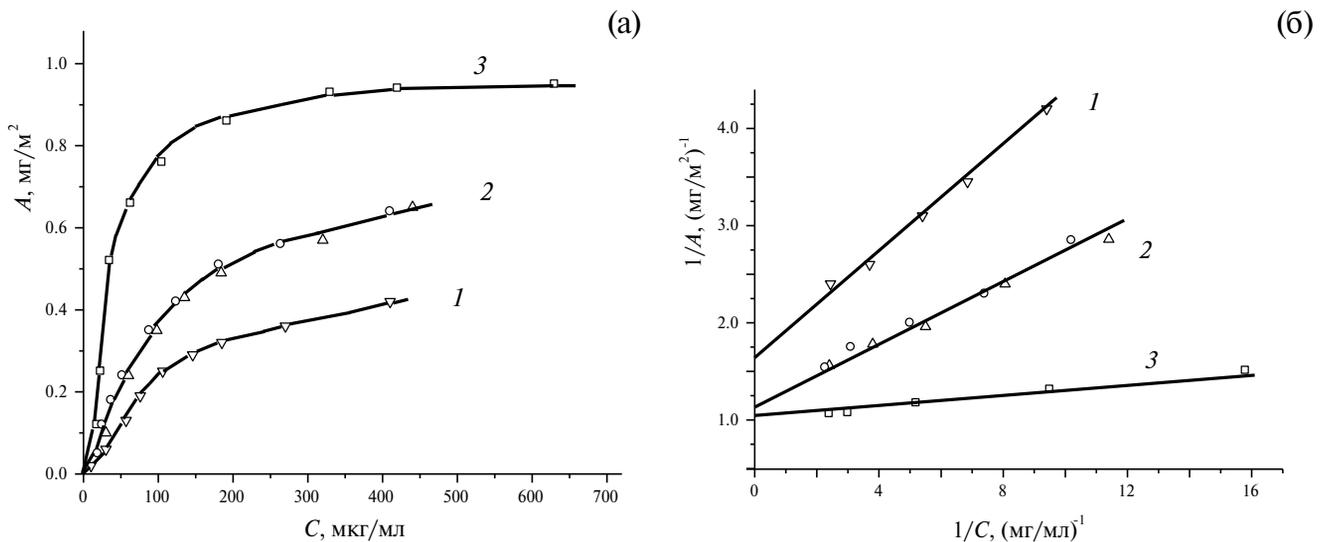


Рис. 5. Изотермы адсорбции белков на галлаузите (Hal-2): а – щелочной фосфатазы (1), (Δ) гемоглобина и (○) БСА (2), лизоцима (3); б – эти же изотермы в линейных координатах уравнения Ленгмюра.

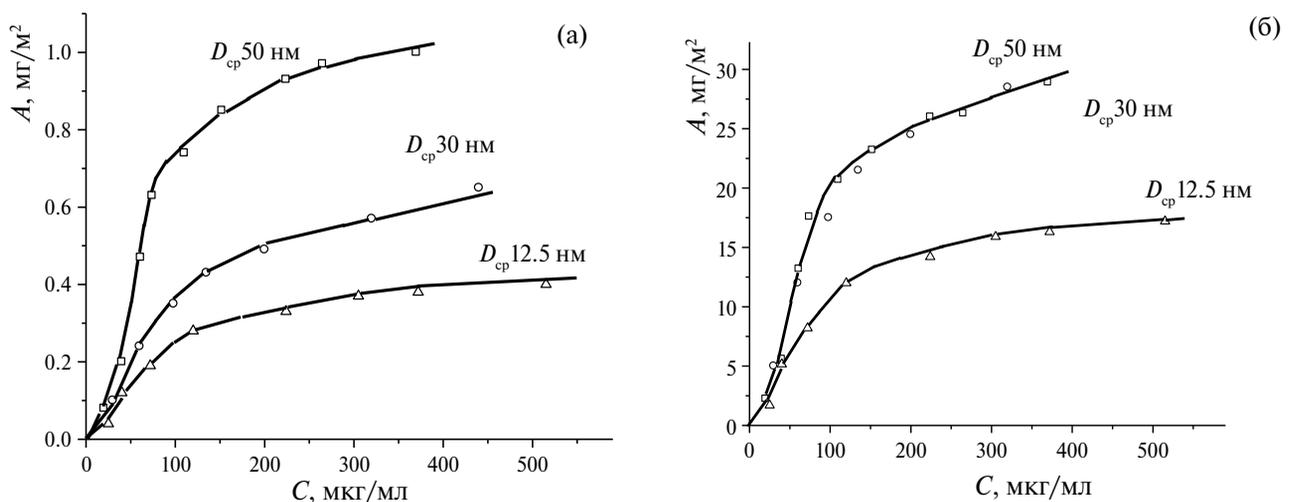


Рис. 6. Изотермы адсорбции бычьего сывороточного альбумина на Hal-1 (□), Hal-2 (○) и Hal-3 (Δ). Адсорбция рассчитана: а) на единицу поверхности; б) на единицу массы носителя.

адсорбции БСА от размера пор пористых стекол, силикагелей и силохромоов наблюдали ранее авторы [22]. Показано также, что скорость адсорбции белков выше на кремнезёмах с большими порами [21].

Общие закономерности адсорбции белков на галлаузитах. Проведённое исследование показало, что величина адсорбции белка зависит как от размера белковой молекулы, так и от внутреннего диаметра нанотрубки. Из адсорбционных данных рассчитаны площадки, приходящиеся на одну молекулу белка на поверхности галлаузита. Все определённые в работе значения приведены в табл. 3.

Для того, чтобы выяснить роль внутренней и внешней поверхности нанотрубок галлаузита в адсорбции, рассмотрим закономерности адсорбции каждого из исследованных белков.

Лизоцим. Величина адсорбции одинакова на образцах, средние значения внутренних диаметров нанотрубок которых 30 и 50 нм. На образце с диаметром нанотрубок 12.5 нм адсорбция меньше более чем в два раза. Площадки молекулы лизоцима составляет 25 нм² на Hal-1 и Hal-2. Ранее было показано, что при адсорбции лизоцима на силохроме при рН 6 площадка его молекулы на поверхности 24 нм² [23]. В изоэлектрической точке (рН 11) площадка

Таблица 3. Величины предельной адсорбции белков и площадки молекул на поверхности образцов галлуазита

Белок	M_R	Предельная адсорбция $A_{\text{макс}}$ (мг/м ²) и площадка молекулы S (нм ²)					
		Hal-1, $D_{\text{cp}} = 50$ нм		Hal-2, $D_{\text{cp}} = 30$ нм		Hal-3, $D_{\text{cp}} = 12.5$ нм	
		$A_{\text{макс}}$, мг/м ²	S , нм ²	$A_{\text{макс}}$, мг/м ²	S , нм ²	$A_{\text{макс}}$, мг/м ²	S , нм ²
Лизоцим	14300	0.96	25	0.95	25	0.44	54
Гемоглобин	65000	1.22	90	0.91	120	0.54	200
БСА	66000	1.25	90	0.91	120	0.56	195
Щелочная фосфатаза	138000	0.69	330	0.61	415	0.54	415

молекулы лизоцима соответствует теоретическому размеру боковой грани молекулы и составляет 13.5 нм², возрастая до 26.6 нм² при значении рН 4 [24]. Полученные нами значения площадки 25 нм² хорошо укладываются в эти рамки и свидетельствуют, что адсорбция лизоцима происходит на всей поверхности образцов, средний внутренний диаметр нанотрубок которых 30 и 50 нм. Площадка молекулы лизоцима 54 нм² в случае образца Hal-3 свидетельствует о том, что для адсорбции белка доступна только часть поверхности, а именно только внешняя поверхность нанотрубок.

БСА и гемоглобин. Эти два транспортных белка имеют близкие молекулярные массы (65000 и 66000) и размеры: эффективный диаметр молекулы гемоглобина оценочно 6.2 нм, а у БСА – 7.1 нм. Важное различие этих белков заключается в подвижности их структуры: так, молекула гемоглобина – тетрамер с жесткой структурой, а структура БСА, наоборот, лабильна, поскольку в растворе в зависимости от ионной силы молекула может изменять конфигурацию [25]. В разных интервалах рН молекула БСА существует в виде нескольких конформеров [26]. При адсорбции на твердой поверхности молекулы альбумина также могут принимать различные конформации [27]. Полученные экспериментальные данные (табл. 3 и рис. 5) свидетельствуют, что величины адсорбции этих белков одинаковы на всех исследованных образцах галлуазита. Площадки молекул, рассчитанные из величины адсорбции на образце Hal-1 ($D_{\text{cp}} = 50$ нм) составляют 90 нм², что близко к площадке гемоглобина на поверхности широкопористых ($D_{\text{пор}} 100\text{--}150$ нм) силохрома и силикагеля, составляющей 80 нм² [28]. Сравнение площадок этих белков на трёх образцах галлуазита (табл. 3) позволяет заключить, что при внутреннем диаметре

нанотрубок 50 нм молекулы гемоглобина и БСА адсорбируются на всей поверхности галлуазита, при 30 нм адсорбция идёт на внешней и частично на внутренней поверхности. При диаметре 12.5 нм внутренняя поверхность галлуазита недоступна для адсорбции этих белков.

Щелочная фосфатаза. Нами была изучена адсорбция щелочной фосфатазы слизистой кишечника быка, это самый крупный из исследованных нами белков ($M_R \sim 140000$). Вполне естественно, что величины адсорбции щелочной фосфатазы значительно ниже, чем гемоглобина, БСА и лизоцима, и тоже зависят от размера внутреннего диаметра нанотрубок. Сравнивая величины площадок, приходящиеся на одну молекулу белка (табл. 3), можно заключить, что внутренняя поверхность нанотрубок образцов Hal-2 и Hal-3 недоступна для молекул этого фермента: адсорбция происходит только на их внешней поверхности.

Полученные результаты показали, что закономерности адсорбции белков на галлуазите в основном определяются размером белковой молекулы и внутренним диаметром нанотрубок. Это характерно для белков, изоэлектрические точки которых соответствуют кислым (бычий сывороточный альбумин и щелочная фосфатаза), нейтральным (гемоглобин) и щелочным (лизоцим) значениям рН.

Исследование адсорбционных свойств природных алюмосиликатных нанотрубок выполнено в рамках госзадания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ». Разработан методика проведения адсорбции и анализа белков, а также ЯМР-спектральный анализ носителей выполнены в рамках гранта РФФИ № 20-13-00203.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Joussein E., Petit S., Churchman J., et al.* // Clay Minerals. 2005. V. 40. P. 383.
<https://doi.org/10.1180/0009855054040180>
2. *Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F.* // App. Clay Sci. 2015. V. 112–113. P. 75.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>
3. *Yang H., Zhang Y., Ouyang J.* // Developm. Clay Sci. 2016. V. 7. P. 67.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00004-2>
4. *Anastopoulos I., Mittal A., Usman M., et al.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 269. P. 855.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.104>
5. *Santos A.C., Ferreira C., Veiga F., et al.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2018. V. 257. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.05.007>
6. *Ramanayaka S., Sarkar B., Cooray A.T., et al.* // J. Hazard. Mater. 2020. V. 384. 121301
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121301>
7. *Sadjadi S.* // Appl. Clay Sci. 2020. V. 189. 105537.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105537>
8. *Атякшева Л.Ф., Касьянов И.А.* // Современные молекулярные сита. 2021. Т. 3. № 2. С. 124. [Atyaksheva L.F., Kasyanov I.A. // Petroleum Chemistry 2021. V. 61. № 8. P. 932]
<https://doi.org/10.1134/S0965544121080119>
9. *Zhai R., Zhang B., Wan Y., et al.* // Chem. Eng. J. 2013. V. 214. P. 304.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.073>
10. *Zhang Y., Cao H., Fei W., et al.* // Sens. Actuators, B. 2012. V. 162. P. 143.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.12.051>
11. *Tully J., Yendluri R., Lvov Y.* // Biomacromol. 2016. V. 17. P. 615.
<https://doi.org/10.1016/acs.biomac.5b01542>
12. *Andrade J.D., Hlady V., Wei A.P.* // Pure Appl. Chem. 1992. V. 64. № 11. P. 1777.
<http://doi.org/10.1351/pac199264111777>
13. *Хохлова Т.Д.* // Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2002. Т. 43. № 3. С. 147.
14. *Pasbakhsh P., Churchman G.J., Keeling J.L.* // Appl. Clay Sci. 2013. V. 74. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.06.014>
15. *Tan D., Yuan P., Annabi-Bergaya F., et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2013. V. 179. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.05.007>
16. *Yuan P., Southon P.D., Liu Z., et al.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 15742.
<https://doi.org/10.1021/jp805657t>
17. *Neal G.S., Smith M.E., Trigg M.B., Drennan J.* // J. Mater. Chem. 1994. V. 4. № 2. P. 245.
<https://doi.org/10.1039/JM9940400245>
18. *Полторак О.М., Пряхин А.Н., Чухрай Е.С.* // Вестн. Моск. ун-та. 1982. Сер. 2. Химия. Т. 23. № 6. С. 527.
19. *Бенько Е.М., Полторак О.М.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29. № 3. С. 248.
20. *Jaber M., Lambert J.-F., Balme S.* // Dev. Clay Sci. 2018. V. 9. P. 255.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00008-1>
21. *Хохлова Т.Д., Никитин Ю.С.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46. № 4. С. 227.
22. *Эльтекова Н.А., Эльтеков А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 1. С. 56. [Elteкова N.A., Eltekov A.Yu. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2010. V. 46. P. 60.
<https://doi.org/10.1134/S2070205110010089>]
23. *Пилипенко О.С., Атякшева Л.Ф., Крючкова Е.В., Чухрай Е.С.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 8. С. 1417. [Pilipenko O.S., Atyaksheva L.F., Kryuchkova E.V., Chukhrai E.S. // Rus. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. P. 1301.
<https://doi.org/10.1134/S0036024412080109>]
24. *Su T.J., Lu J.R., Thomas R.K., et al.* // Langmuir. 1998. V. 4. P. 438.
<https://doi.org/10.1021/la970623z>
25. *Zhang F., Skoda M.W.A., Jacobs R.M.J., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 251.
<https://doi.org/10.1021/jp0649955>
26. *Carter D.C., Ho J.X.* // Adv. Protein Chem. 1994. V. 45. P. 153.
[https://doi.org/10.1016/s0065-3233\(08\)60640-3](https://doi.org/10.1016/s0065-3233(08)60640-3)
27. *Jachimska B., Tokarczyk K., Łarczyńska M., et al.* // Colloids Surf. A: Physicochem. 2016. V. 489. P. 163.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.033>
28. *Атякшева Л.Ф., Добрякова И.В., Иванова И.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 3. С. 539. [Atyaksheva L.F., Dobryakova I.V., Ivanova I.I., et al. // Rus. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. P. 468.
<https://doi.org/10.1134/S0036024412030041>]