

УДК 577.1:543.422.27
DOI 10.26456/vtchem2021.1.8

ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ПРОЦЕСС САМООРГАНИЗАЦИИ В ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ

А.Н. Адамян, А.И. Иванова, Е.М. Семенова, М.Д. Малышев,
С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

Тверской государственный университет, Тверь

Комплексно исследовано влияние дневного освещения на процесс самоорганизации в цистеин-серебряном растворе (ЦСР) и гидрогелях на его основе. Установлено, что ЦСР на основе L-цистеина и ацетата серебра под действием освещения окрашивается сначала в желтый, а затем в коричневый цвет, что является следствием плазмонного резонанса на образующихся наночастицах серебра (НЧ) в ЦСР и гидрогелях. Предложена модель формирования НЧ в гидрогеле.

Ключевые слова: водные растворы L-цистеина и ацетата серебра, дневное освещение, процессы самоорганизации, наночастицы серебра.

В настоящее время получение и применение наноматериалов имеет большое значение в медицине. Наносеребро используется для ингибирования вирусов ВИЧ и герпеса, как антимикробный и антибактериальный компонент в композициях, в иммунохимических методах исследования и для изучения биологических эффектов [1]. Хорошо известно [2], что высокими бактерицидными свойствами обладает серебро. Серебро в медицине может использоваться в виде коллоидного раствора из нано- и микрочастиц металлического серебра [3,4] или серебряной воды, в которой серебро представлено в ионной форме (Ag^+) [2]. Высокие бактерицидные свойства ионная форма серебра проявляет в низкоконцентрированных (~0,01%) водных растворах L-цистеина и солей серебра (нитрат-, нитрит- и ацетат серебра) – цистеин-серебряный раствор (ЦСР), и супрамолекулярных гидрогелях на основе ЦСР [5,6]. Гелеобразование в таких системах обычно происходит в две стадии. Первая стадия – получение и созревание ЦСР, вторая стадия – стадия гелеобразования путем введения в ЦСР соли-инициатора. В случае водных растворов L-цистеина и нитрита серебра [7] гидрогели формируются в одну стадию, без добавления электролита в раствор. При сливании водных растворов L-цистеина и соли серебра образуются молекулы меркаптида серебра, из которых в процессе созревания ЦСР формируются супрамолекулярные цепи, а введение электролита в созревший раствор вызывает образование пространственной сетки геля в ЦСР [5].

ЦСП и гидрогели на его основе являются интересными объектами для их использования в качестве бактерицидных препаратов (растворы, гели, мази спреи и др.) [5]. Особый интерес представляет использование ЦСП и гидрогелей для пропитки тканей, используемых в качестве масок, в связи с распространением коронавирусной инфекции.

Экспериментальная часть

В работе использованы следующие реактивы: ацетат серебра (AgOOCCH_3) 99%, («Lancaster»), L-цистеин 99% («Acros»). Исследуемыми образцами являлись водные растворы CH_3COOAg , L-цистеин, ЦСП, гидрогели, на основе Na_2SO_4 и NaCl .

Для приготовления образцов гидрогелей на основе L-цистеина и ацетата серебра использовали водные растворы исходных компонентов с концентрацией 0,01 М. ЦСП в объеме 2 мл получали по следующей схеме: 0,6 мл раствора L-цистеина приливали к 0,65 мл воды, смесь перемешивали, затем добавляли 0,75 мл раствора ацетата серебра. В результате получали бледно-желтоватый опалесцирующий раствор, который при стоянии в течение ~6–12 ч при комнатной температуре, в темноте, становился прозрачным. Для получения гидрогелей на основе Na_2SO_4 и NaCl добавляли 0,05 мл водного раствора электролита концентрацией 0,02 М в 1 мл раствора ЦСП. Затем ЦСП и гидрогели подвергали освещению в течение 1–3 дней.

Электронные спектры исследуемых образцов регистрировали на УФ спектрофотометре “Evolution Array” (фирма “Thermo Scientific”) в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 мм. Исследование морфологии образцов выполнено на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-6610LV (Япония) и атомно-силовом микроскопе (АСМ) SOLVER NEX (фирма «NT-MDT» полуконтактный метод сканирования).

Измерение интенсивности светорассеяния в исследуемых растворах осуществляли методом ДСР с использованием анализатора Zetasizer “Nano ZS” (фирма “Malvern”) с He-Ne-лазером (633 нм) мощностью 4 мВт. Все измерения выполняли при 25⁰С в конфигурации обратного рассеяния (173⁰), обеспечивающей наибольшую чувствительность прибора. Расчет распределений частиц по размерам производили по формуле Стокса–Энштейна: $D = kT/6\pi\eta R$, где D – коэффициент диффузии, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость среды, R – радиус рассеивающих частиц.

Результаты и их обсуждение

Первоочередной задачей проведенных исследований являлось выяснение вопроса самоорганизации в ЦСП и гидрогелях под действием света. Оказалось, что дневной свет интенсивно влияет на процессы

самоорганизации и гелеобразования в ЦСР. При этом, как мы увидим ниже, происходит процесс восстановления металлического серебра на свету. В зависимости от времени нахождения ЦСР под действием света раствор приобретал различную окраску (от светло-желтой до темно-коричневой), что может свидетельствовать об образовании НЧС различной концентрации и размера (рис. 1).

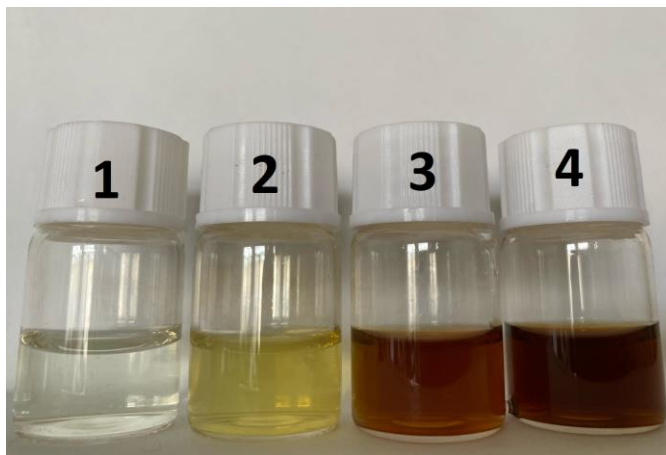


Рис. 1. Фотографии образцов ЦСР: до освещения (1), подвергнут освещению в течение 1 (2), 2 (3) и 3 дней (4)

Анализ электронных спектров растворов и гелей доказывает, что в них наблюдаются существенные изменения под действием освещения (рис. 2). В созревшем ЦСР до его освещения наблюдаются две полосы поглощения на длинах волн 314 и 394 нм (рис. 2а, спектр 1), отвечающие супрамолекулярным цепочкам из молекул меркаптида серебра [5,6]. В этих цепочках серебро присутствует в ионной форме (Ag^+). При освещении ЦСР в течение 3 дней (рис. 2а, спектр 2) в спектре появляются две полосы при 406 и 461 нм, которые обусловлены плазмонным резонансом на двух группах образующихся НЧС и отличающихся размером. Следует отметить, что более длительное освещение раствора не приводило к изменениям спектра.

Добавление в ЦСР солей-инициаторов (хлорида и сульфата натрия) практически не изменяло электронный спектр (рис. 2б). Это может свидетельствовать о том, что НЧС, образовавшиеся в ЦСР, встраиваются в пространственную сетку геля.

Размер кластеров и НЧС в ЦСР, созревшем в темноте и при дневном свете, характеризовали методом ДСР (рис. 3). На спектре ДСР для ЦСР, созревшем в темноте (спектр 1), можно выделить два сорта частиц со средним размером 50 и 290 нм, для ЦСР, подвергнутого освещению (спектр 2), три сорта частиц с о средними размерами 50, 200 и 2000 нм. Для ЦСР, созревшего в темноте, рассеивающими частицами,

скорее всего, являются кластеры из супрамолекулярных цепочек меркаптида серебра, а во втором случае – НЧС, образовавшиеся за счет разрушения супрамолекулярных цепочек.

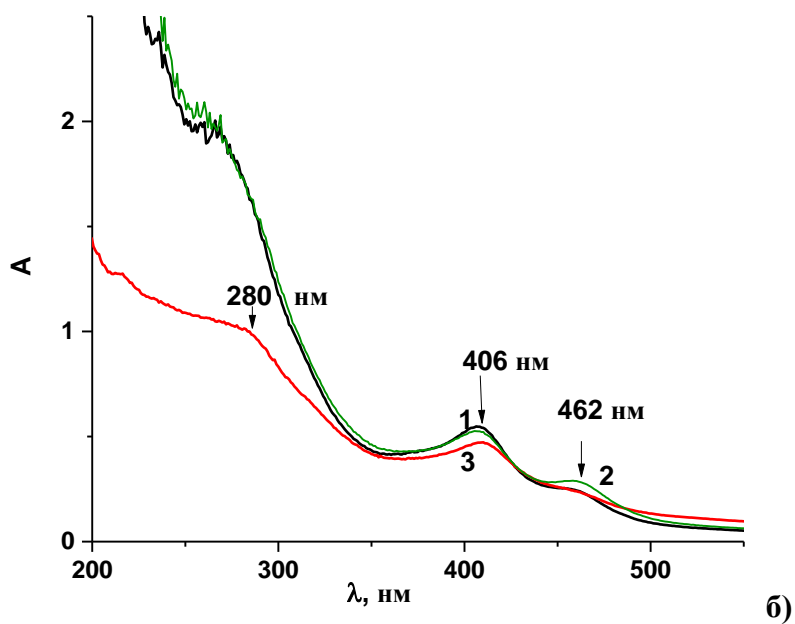
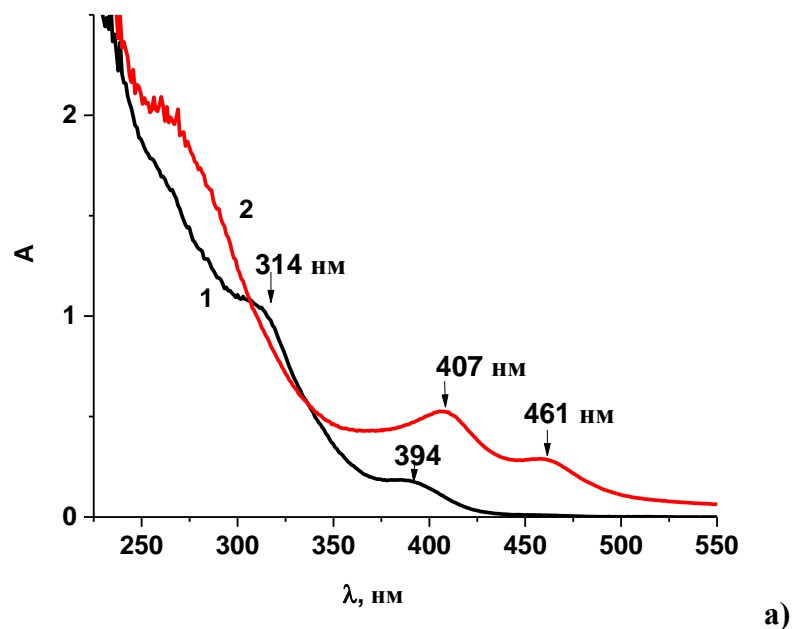


Рис. 2. а) ЦСП до освещения (1) и освещенный в течение 3 дней (2); б) ЦСП (1) и гидрогели на основе NaCl (2) и Na_2SO_4 (3) подвергнутые освещению в течение 3 дней

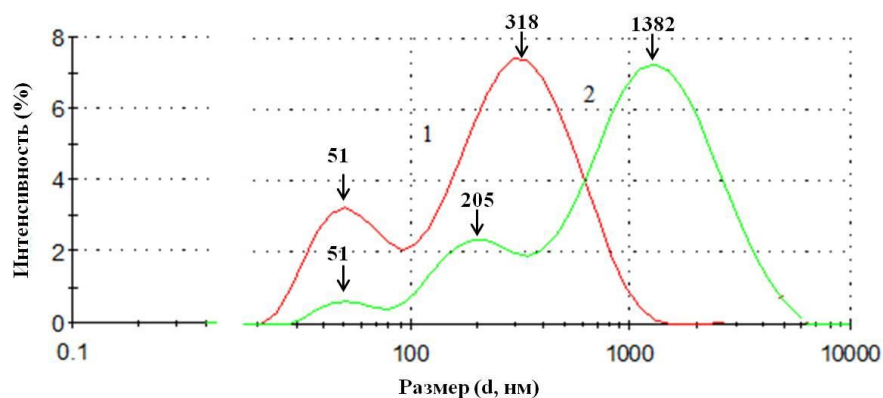


Рис. 3. Размеры рассеивающих частиц в ЦСР, созревшем в темноте (1) и при дневном освещении в течение 3 дней (2)

Образование крупных НЧС (1 – 318 нм; 2 – 1382 нм) подтверждают микроснимки, полученные методом АСМ (рис. 4). Метод АСМ также демонстрирует различие в строении гидрогелей на основе NaCl (рис.4а) и Na₂SO₄ (рис.4б). Оказалось, что в ЦСР+Na₂SO₄ даже после сушки сохраняются фрагменты пространственной сетки, в то же время для гидрогеля, на основе NaCl структура более рыхлая, и наночастицы в результате экстремальной сушки слипаются. Данный факт связан с природой этого гидрогеля, поскольку в нем разрушение супрамолекулярных цепочек происходит за счет образования комплексов с хлорид-ионом [8].

Микроснимки образцов ЦСР (рис. 5а) и гидрогеля на основе NaCl (рис. 5б), подвергнутых освещению и полученных методом СЭМ, указывают на наличие в них НЧС большого размера (1–2 мкм). Также следует отметить, что крупные НЧС состоят из более мелких сферических НЧС.

Элементный анализ для образцов на рис. 5 четко указывает на количественные отличия разных зон сканирования микроснимка (табл. 1). Так частицы в гидрогеле отличаются по составу. Спектр 5 – скан зоны, не содержащей НЧС (рис. 5б), демонстрирует наименьшее содержание серебра, а спектр 6 (рис. 5б) для НЧС, наоборот показывает наивысшее содержание серебра. Кроме того, НЧС помимо серебра содержат и другие атомы, входящие в молекулу меркаптида серебра. А это означает, что мелкие металлические НЧС покрыты «шубой» из молекул L-цистеина.

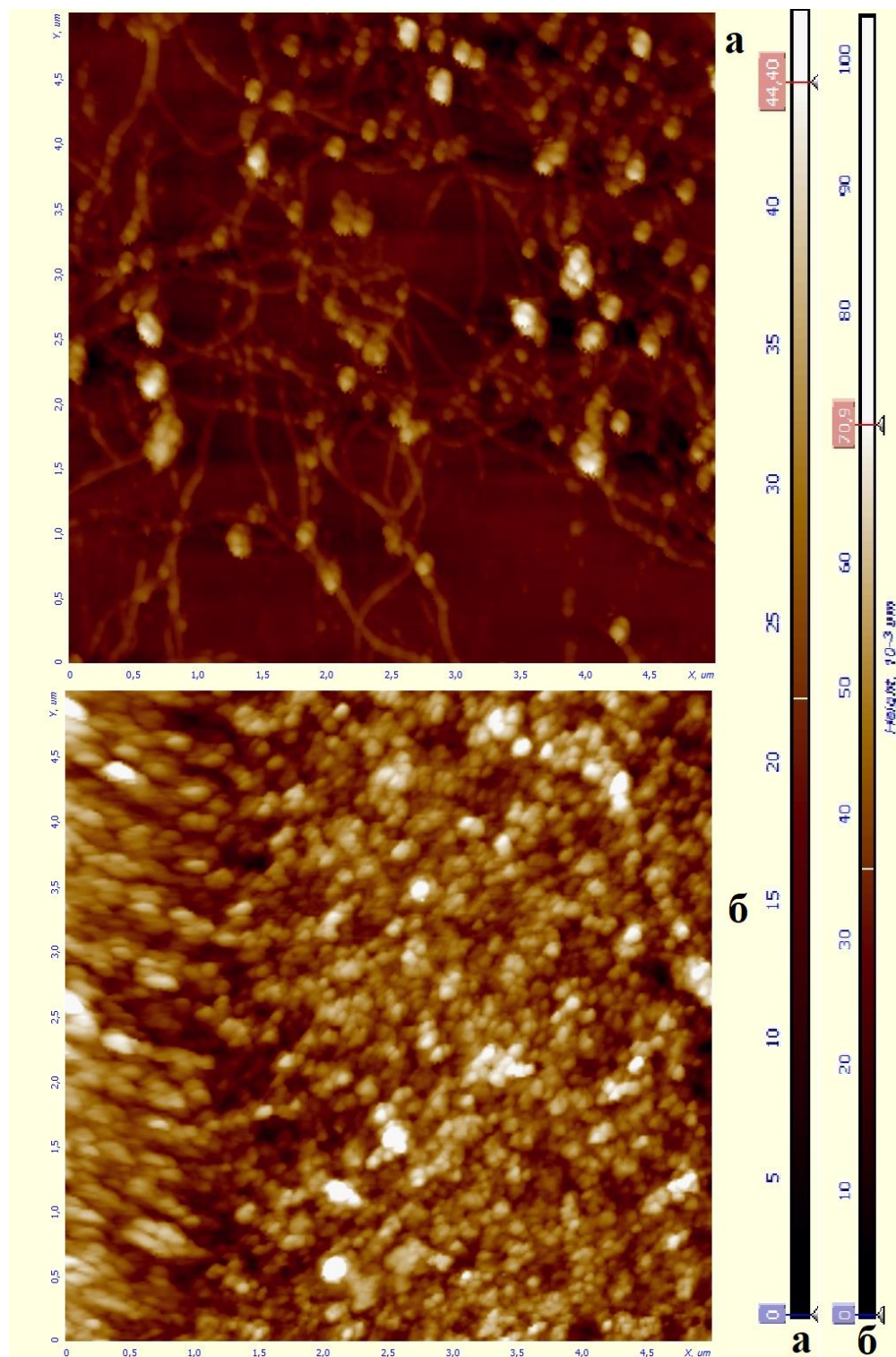


Рис. 4. Микроснимки гидрогелей на основе освещенных ЦСР с NaCl (а) и Na₂SO₄ (б), полученные методом АСМ

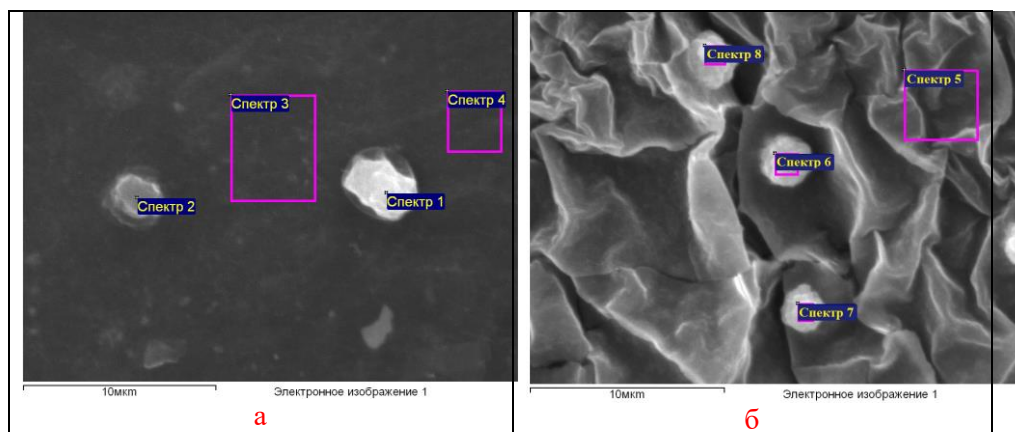


Рис. 5. Микроснимки ЦСР (а) и гидрогеля с NaCl (б) подвергнутых освещению в течение 3 дней, полученные методом СЭМ

Таблица 1.

Элементный анализ наночастиц в растворе ЦСР и гидрогеле на основе NaCl, подвергнутых освещению в течение 3 дней

Спектр	C	N	O	Na	Cl	S	Ag	Итого
ЦСР								
Спектр 1	55.87	13.62	24.80			1.43	4.27	100.00
Спектр 2	61.04	12.41	22.21			1.10	2.99	100.00
Спектр 3	78.32	5.35	13.50			0.54	2.28	100.00
Спектр 4	83.08	2.01	13.33			0.40	1.19	100.00
Среднее	69.58	8.35	18.46			0.87	2.68	100.00
ЦСР+NaCl								
Спектр 5	80.70	4.51	10.16	0.11	0.06	0.72	3.69	100.00
Спектр 6	34.59	11.77	5.33	0.93	2.94	6.52	37.91	100.00
Спектр 7	38.53	6.94	6.43	1.39	3.07	6.77	36.87	100.00
Спектр 8	39.29	8.16	7.46	0.76	2.98	6.88	34.47	100.00
Среднее	48.29	7.84	7.35	0.80	2.26	5.22	28.23	100.00

На основе полученных результатов предложена модель процесса самоорганизации и образование крупных частиц НЧС из более мелких частиц (рис. 6).

Таким образом, установлено, что под действием освещения процесс самоорганизации в ЦСР происходит с образованием НЧС из супрамолекулярных цепочек меркаптида серебра. При этом наблюдается образование НЧС разного размера покрытых молекулами L-цистеина и разрушенными супрамолекулярными цепочками из молекул меркаптида серебра. Примечательно, что ЦСР, созревший на свету, также способен к гелеобразованию.

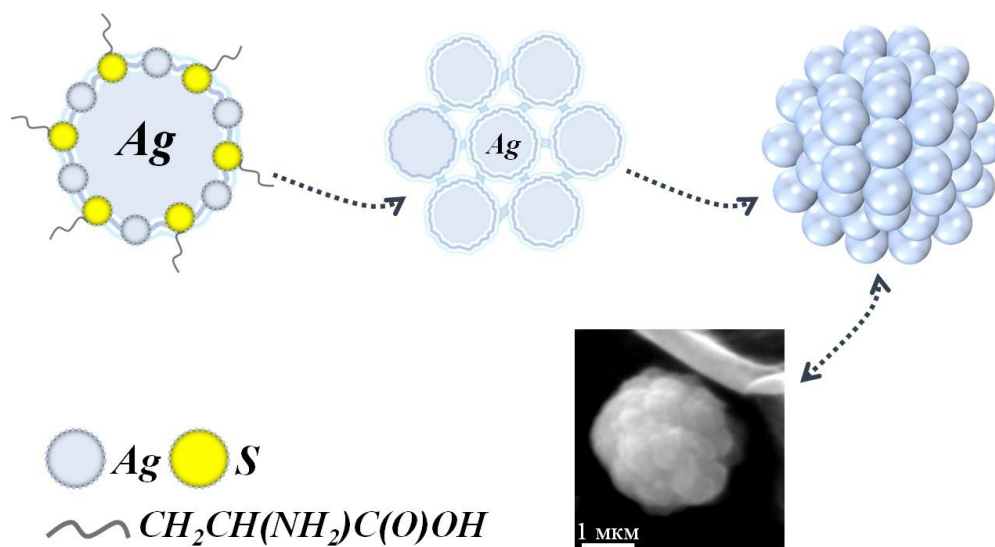


Рис. 6. Модель строения НЧС в ЦСР и гидрогеле

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №20-33-90096), на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Список литературы

1. М.Г. Григорьев, Л.Н. Бабич. Использование наночастиц серебра против социально значимых заболеваний // Молодой ученый. 2015. № 9. С. 396–401.
2. Блажитко Е.М., Бурмистров В.А., Колесников А.П., Михайлов Ю.И., Родионов П.П. Серебро в медицине. Новосибирск: Наука-Центр. 2004. 254 с.
3. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77(3). С. 242–269.
4. Егорова Е.М., Кубатиев А.А., Швец В.И. Монография. Биологические эффекты наночастиц металлов. Москва: Наука. 2014. 350 с.
5. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Монография. Супрамолекулярные гели. Тверь: Тверской государственный университет. 2011. 269 с.
6. Адамян А.Н., Аверкин Д.В., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2016. № 2. С. 89–97.
7. Vishnevetskii D.V., Mekhtiev A.R., Perevozova T.V., Averkin D.V., Ivanova A.I., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M. // Soft Matter. 2020. №42. P. 9669–9673.
8. Адамян А.Н., Аверкин Д.В., Мехтиев А.Р., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Процесс гелеобразования в водном растворе L-цистеина и ацетата

серебра под воздействием сульфатов и хлоридов металлов // Вестник ТвГУ, Серия «Химия». 2018, № 3. С. 52–65.

Об авторах:

АДАМЯН Анна Нориковна – аспирант кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», e-mail: annadamyani@rambler.ru

ИВАНОВА Александра Ивановна – ассистент кафедры прикладной физики, ведущий инженер кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», e-mail: alex.ivanova33@yandex.ru

СЕМЕНОВА Елена Михайловна - заместитель декана по учебной работе, доцент, кандидат физико-математических наук, кафедра физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», e-mail: semenova.em@tversu.ru

МАЛЫШЕВ Максим Дмитриевич - аспирант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», e-mail: bggf@bk.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией спектроскопии ЦКП Тверского государственного университета, e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

INFLUENCE OF LIGHTING ON THE SELF-ORGANIZATION PROCESS IN CYSTEINE-SILVER SOLUTION

**A.N. Adamyan, A.I. Ivanova, E.M. Semenova, M.D. Malyshev,
S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov**

Tver State University, Tver

The effect of daylight on the self-assembly process in cysteine-silver solution (CSS) and hydrogels based on it has been comprehensively studied. It was found that CSS based on L-cysteine and silver acetate under the action of illumination first turns yellow and then brown, which is a consequence of plasmon resonance on the resulting silver nanoparticles in CSS and hydrogels. A model for the formation of silver nanoparticles in a hydrogel is proposed.

Keywords: aqueous solutions of L-cysteine and silver acetate, daylight, self-assembly processes, silver nanoparticles.