

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.1:543.422.27

DOI 10.26456/vtchem2023.3.1

ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ L- ЦИСТЕИНА И АЦЕТАТА СЕРЕБРА ПРИ ДОБАВЛЕНИИ РАСТВОРА ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Д.В. Аверкин^{1,2}, Д.В. Вишневецкий¹, Д.М. Балаханов²,
П.М. Пахомов¹

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г.Тверь

²Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и
радиотехнических измерений, Московская область, пос. Менделеево

Проведено комплексное исследование процесса самоорганизации низкоконцентрированных водных растворов L-цистеина и ацетата серебра в присутствии щавелевой кислоты. Процесс самоорганизации изучен с помощью измерения величины рН, методов вискозиметрии, УФ спектроскопии и динамического светорассеяния (ДРС). Установлено, что в зависимости от условий введения щавелевой кислоты изменяются конечные свойства супрамолекулярной системы. В случае введения щавелевой кислоты в уже готовый супрамолекулярный раствор в зависимости от количества оксолат-анионов происходит желирование системы и образование гидрогеля. Методом динамического светорассеяния установлено, что частицы дополнительно агрегируют, при измерении дзета-потенциала частиц не происходит полной деструкции агрегатов в субмикронном диапазоне. В случае введения оксолат-анионов в момент смешения супрамолекулярной системы установлено, что все образованные агрегаты полностью разрушаются под действием прикладываемого напряжения в момент измерения дзета-потенциала частиц и их размер составляет порядка 50 нм в диаметре. Предложен механизм самоорганизации систем, который заключается в увеличении степени протонированности аминокислоты и улучшении диссоциации ацетата серебра. В итоге это позволяет усилить межмолекулярные взаимодействия исходных молекул аминокислоты и ионов соли серебра как путем усиления связей между цепочками вида $(-Ag-S(Cys)-Ag-S(Cys)-)_n$, так и путем связывания их с оксолат-анионами.

Ключевые слова: L-цистеин, ацетат серебра, низкоконцентрированный водный раствор, самоорганизация, супрамолекулярный гидрогель, щавелевая кислота.

В настоящее время растет интерес в изучении низкомолекулярных соединений на предмет возможности их самосборки в различной дисперсионной среде [1,2]. Например, самоорганизация аминокислот с

различными солями таких металлов, как медь, серебро и золото приводят формирования гидрогелей или металлорганических комплексов и стабилизированных наночастиц при низком содержании дисперсной фазы [3]. В виду того, что механизм самоорганизации таких систем очень чувствителен к условиям его проведения, то существует необходимость определения как механизма самоорганизации, так и конечную структуру, особенно важным является определение дисперсных параметров заряженных частиц. Чем точнее будут определены их дисперсные параметры, тем эффективнее возможно будет использовать такие системы.

Ранее были проведены исследования с целью установления структуры супрамолекулярных систем на основе L-цистеина, N-ацетил-L-цистеина и различных солей серебра [4-6], установлено, что заряженные агрегаты обладают схожим строением, однако различаются между собой величиной и характером заряда. Методами электронной микроскопии и динамического рассеяния света установлено, что частицы в супрамолекулярных системах представлены в виде агрегатов размерами до 1 мкм из связанных между собой частиц [6-8]. В исследованиях системы на основе ацетата серебра с L-цистеином с применением метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой установлено, что наименьшее значение частиц в системах составляет 5-7 нм [9]. Методами просвечивающей электронной микроскопии и элементного анализа установлено, что этими частицами являются наночастицы серебра, которые связаны между собой в агрегаты размерами до 50 нм [9]. Связывание между наночастицами происходит посредством комплексов вида $Ag^+/Цис$, связанных между собой в виде линейных цепочек вида $(-Ag-S(Cys)-Ag-S(Cys)-)_n$ и образующих трехмерную структуру.

Целями данной работы являются исследование процессов самоорганизации в супрамолекулярной системе на основе L-цистеина и ацетата серебра при введении щавелевой кислоты и определение размера потенциалоопределяющих частиц различными физико-химическими методами.

Экспериментальная часть

В работе использованы реактивы: L-цистеин 99%, ацетат серебра 99,8% («Acros»), щавелевая кислота (хч) и хлорид натрия (чда).

Все растворы готовили на бидистиллированной воде со значением электропроводности не менее 10 МОм·см. Для этого воду, полученную после дистилляции и деионизации на установке Millipore, дополнительно фильтровали на 0,2 мкм фильтрах. Для приготовления цистеин-серебряного раствора (далее - ЦСРац) использовалась следующая методика: готовились по отдельности растворы L-цистеина и ацетата

серебра в концентрациях 10 мМ каждый. В пустой сосуд сначала наливали необходимое количество воды, далее смешивали L-цистеин с ацетатом серебра в молярном соотношении аминокислота/серебро, равное 1 к 1,25. Полученные растворы оставляли на сутки для созревания. В конечном итоге получали растворы образцов с концентрацией 0,75 мМ по аминокислоте на основе L-цистеина с ацетатом серебра. Значение pH полученного раствора равно 3,9. Для получения супрамолекулярной системы с щавелевой кислоты из готового ЦСРац использовалось внесение раствора щавелевой кислоты с концентрацией 20 мМ. Для получения супрамолекулярной системы, где щавелевая кислота вносится в раствор в момент смешения L-цистеина и ацетата серебра (далее – ЦСРщав), использовалось использование вместо воды раствора щавелевой кислоты с концентрацией 0,1 мМ. Исходная концентрация используемого раствора хлорида натрия составляла 20 мМ.

Измерение размеров агрегатов в исследуемых растворах проводили методом динамического светорассеяния (ДРС) с использованием анализатора Zetasizer «Nano ZS» (фирма «Malvern») с He-Ne-лазером (633 нм) мощностью 4 мВт. Все измерения осуществлялись при температуре 25°C в конфигурации прямого рассеяния (13) в U-образных капиллярных кюветах с применением стальных контактных пластин, обеспечивающих лучшее термостатирование образца и исключающих множественное рассеяние с поверхности кюветы и ребер капилляра. Математическая обработка результатов, полученных кросс-корреляционных функций флуктуаций интенсивности рассеянного света, проводилась в программе Zetasizer Software, где решение полученного уравнения зависимости от коэффициента диффузии производилось методом кумулянтов. Результатом решения являлась функция $z(D)$. Гидродинамические радиусы рассеивающих частиц рассчитывались из коэффициентов диффузии по формуле Стокса-Эйнштейна (1):

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R}, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость среды, R – радиус рассеивающих частиц.

Для вычисления связи электрофоретической подвижности частиц с дзета-потенциалом в вычислительном аппарате анализатора Zetasizer «Nano ZS» (фирма «Malvern») является теория Смолуховского, выраженная уравнением (2):

$$\zeta = \frac{\mu \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}, \quad (2)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды; μ – электрофоретическая подвижность, ε_0 – электрическая постоянная, η – динамическая вязкость, ζ – дзета-потенциал,

Измерение дзета-потенциала частиц в образцах проведено в U-образных капиллярных кюветах Malvern DTS 1070.

Вязкость образцов измеряли на вибрационном вискозиметре SV-10 (фирма «A&D Company», Япония), в котором вибрация сенсорных пластин осуществлялась с частотой 30 Гц и постоянной амплитудой около 1 мм. Измерение вязкости растворов осуществляли при комнатной температуре. Величину pH растворов измеряли, используя pH-метр “Seven Multi S70” фирмы Mettler Toledo.

Измерение электронных спектров производилось на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ «Спектр») в режиме сканирования относительного пропускания T, % в образцах. Шаг дискретизации составлял 1 нм, время измерения 0,2 сек. Ширина щели составляла 1 нм. Измерения проводились в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 мм.

Результаты и обсуждение

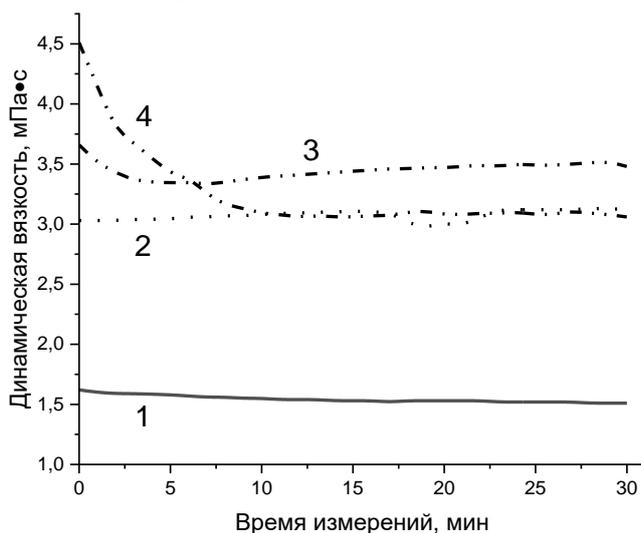


Рис. 1. Кривые динамической вязкости образцов. 1- ЦСРац с концентрацией 0,75 мМ. 2 – ЦСРщав с концентрацией щавелевой кислоты 0,2 мМ в системе, 3 – ЦСРщав с концентрацией щавелевой кислоты 0,5 мМ в системе, 4 – ЦСРщав с концентрацией щавелевой кислоты 0,7 мМ в системе. Время измерений 30 минут, температура измерений 23 °С

Для проведения исследований влияния оксолат-аниона на структурообразование в супрамолекулярных растворах была исследована система ЦСРац в концентрациях по аминокислоте 0,75 мМ. Исследование при такой низкой концентрации позволяет использовать

образцы в исследованиях методами динамического рассеяния без дополнительной подготовки (разбавления уже готового ЦСРац). Исследование процессов структурообразования исследовалось путем введения щавелевой кислоты непосредственно в готовые системы ЦСРац. Контроль количества вводимой щавелевой кислоты проводился методами рН-метрии и вискозиметрии.

В результате добавления щавелевой кислоты в количестве 0,2-0,5 мМ наблюдается небольшое уменьшение значений рН с 3,9 до 3,5 относительно исходных значений ЦСРац. Установлено, что при добавлении щавелевой кислоты в супрамолекулярную систему происходит небольшое увеличение вязкости за счет дополнительного структурообразования между частицами ЦСРац и оксолат-анионами. Методом динамической вискозиметрии установлено, что в системах цистеин-серебряного раствора после введения щавелевой кислоты наблюдается увеличение динамической вязкости на 2 мПа•с для системы ЦСРац с 0,5 мМ кислоты (рис. 1.3) и на 1,5 мПа•с для ЦСРац с 0,2 мМ кислоты (рис. 1.2). Увеличение количества щавелевой кислоты выше 0,2 мМ до 0,7 мМ (рис 1.4.) приводит к постепенному увеличению вязкости супрамолекулярной системы и уменьшению рН до значений 3,2 и ниже, а при достижении значений выше 0,7 мМ приводит к выпадению осадка меркаптида серебра. Наклон кривых динамической вязкости 3 и 4 на рис.1. также подтверждает наличие пространственной самоорганизации

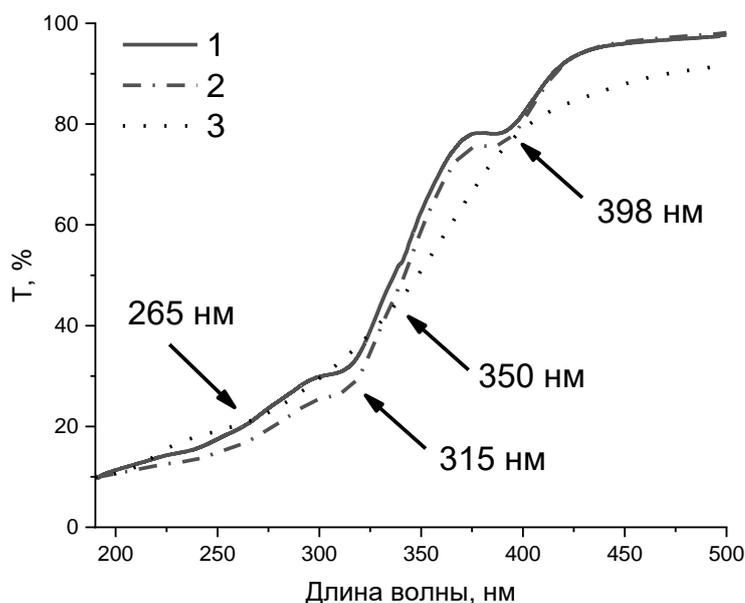


Рис.2. Электронные спектры в УФ-видимом диапазоне систем ЦСРац: 1 – ЦСРац, соотношение 1 к 1,25; 2 – ЦСРац с 0,2 мМ щавелевой кислоты; 3 – ЦСРац с 0,7 мМ щавелевой кислоты; концентрация по аминокислоте 0,75 мМ для всех систем ЦСРац

в системах ЦСРац с щавелевой кислотой, так как в системах уменьшается значение динамической вязкости при приложении механического воздействия.

Для определения механизма самоорганизации систем ЦСРщав методом УФ-спектрометрии были исследованы образцы с количеством щавелевой 0,2 мМ и 0,7 мМ. Установлено, что добавление щавелевой кислоты в количестве 0,2 мМ приводит к увеличению интенсивности характерных полос 265, 315 и 398 нм на электронном спектре пропускания (рис 2.2). При добавлении щавелевой кислоты в количестве 0,7 мМ регистрируются только слабые полосы пропускания с длинами волн 265 нм и 350 нм, отсутствуют характерные полосы 315 нм и 398 нм. Уменьшение пропускания группы с длиной волны 265 нм при добавлении 0,2 мМ щавелевой кислоты можно отнести к большей суммарной активности $n \rightarrow \pi^*$ переходов в связях с-о и с=о карбонильной и карбоксильной групп [10,11]. Уменьшение пропускания групп 265 нм и 315 нм в образце с добавлением 0,2 мМ щавелевой кислоты возможно отнести как к увеличению связывания меркапто-группы L-цистеина с катионом серебра за счет $ds^* \rightarrow ps$ перехода [12], так и к активности увеличения активности амино-группы аминокислоты L-цистеин, участвующей в реакции [5] за счет её протонирования после уменьшения рН среды. Полученные данные согласуются с данными вискозиметрии – введение щавелевой кислоты в количестве 0,2 мМ приводит к увеличению динамической вязкости системы за счет увеличения активности амино-группы и образования анионных мостиков через оксолат-анионы. После образования слабого гидрогеля при введении 0,7 мМ щавелевой кислоты происходит, предположительно, образование нового типа пространственной структуры, характеризующейся полосой поглощения 350 нм (рис. 2.3). В системе также наблюдается пик поглощения 265 нм.

В предыдущих работах [5,9] методом ПЭМ было установлено, что наименьшее значение диаметра частиц в ЦСРац составляет 5-7 нм, и эти частицы являются наночастицами серебра AgNP. Также методом элементного анализа было обнаружено, что AgNPs связываются между собой, предположительно, связями через комплексы $Ag^+/\text{Цис}$ [4,5]. Известно, что в связывании AgNPs ключевая роль принадлежит функциональным группам аминокислоты L-цистеин, таким образом, путем изменения рН среды супрамолекулярного раствора или путем введения электролитов возможно увеличить силу связывания частиц в системе до образования гидрогелей различной прочности [4,5].

Известно, что при образовании гидрогеля становится невозможно корректно измерить значение дзета-потенциала частиц. Это связано в первую очередь с увеличением степени полидисперсности частиц по размерам за счет их связывания между собой. Увеличение степени полидисперсности приводит к тому, что становится затруднительно

обработать сигнал от доплеровского сдвига в процессе измерений. Это, в свою очередь, приводит к некорректному расчету функции Генри $fK(a)$ для исследуемой системы, значительному увеличению расширенной неопределенности измерений и увеличению среднего квадратического отклонения результатов соответственно. Особенностью систем на основе серосодержащих аминокислот и солей серебра является образование супрамолекулярной сетки и образованию сложной пространственной структуры. В связи с этим, обычно для исследований использовалось приближение Смолуховского, несмотря на то, что в целом системы соответствуют критериям для применения приближения Хюккеля. Однако для этого необходимо убедиться, что:

- измеряемые заряженные частицы в своем диаметре меньше 100 нм
- измеряемые заряженные частицы стабильны в своем диаметре в процессе измерений

С этой целью система ЦСРац с количеством вводимой кислоты 0,2 мМ была исследована на предмет стабильности гранулометрического состава в процессе измерений. Эта система была выбрана по причине того, что на электронных спектрах сохраняются характерные полосы поглощения чистого ЦСРац, однако установлены качественные изменения методом вискозиметрии.

Такое поведение ЦСРац указывает на то, что происходят изменения в двойном электрическом слое частиц. Таким образом, были исследованы зарядоопределяющие частицы системы ЦСРац после введения малых количеств щавелевой кислоты. Исследования системы проводилось методами динамического рассеяния и измерения дзета-потенциала частиц. Установлено, что введение щавелевой кислоты привело к увеличению степени полидисперсности образца – при введении 0,2 мМ выделяется две моды с характерными размерами частиц ~70 нм и 400 нм в диаметре (рис. 3.2).

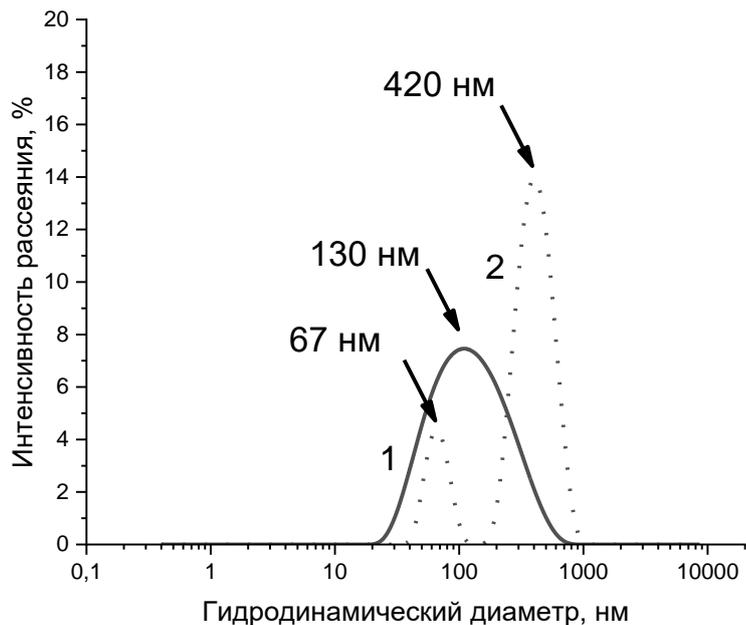


Рис. 3. Распределение частиц по размерам в системах ЦСРац: 1 – ЦСРац, соотношение 1 к 1,25; 2 – ЦСРац с 0,2 мМ щавелевой кислоты; концентрация по аминокислоте 0,75 мМ для всех систем ЦСРац

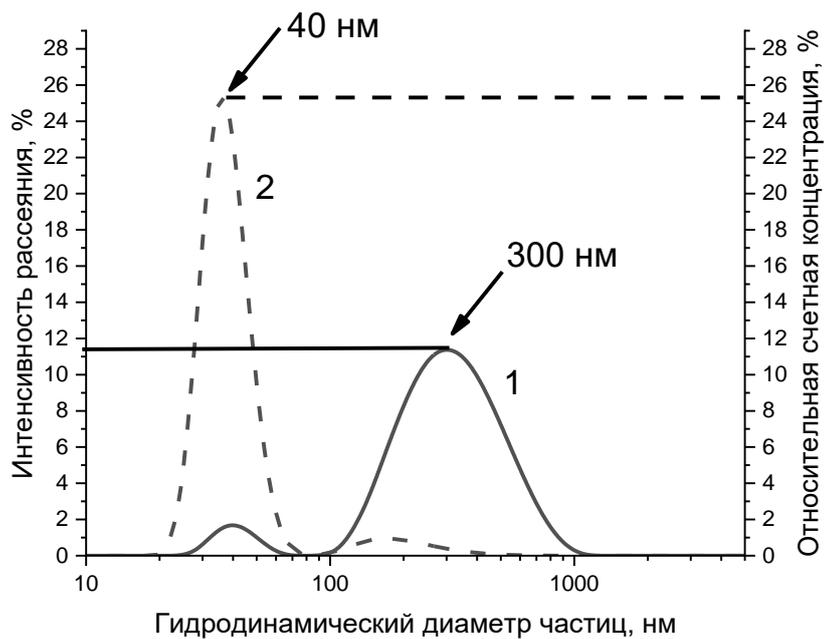


Рис. 4. Распределение частиц по размерам в системах ЦСРац: 1 – ЦСРац, соотношение 1 к 1,25; 2 – ЦСРац с 0,2 мМ щавелевой кислоты; концентрация по аминокислоте 0,75 мМ для всех систем ЦСРац

Для определения истинного значения размеров заряженных частиц в системе измерение значений дзета-потенциала в системах проводилось параллельно с измерениями размера частиц, т.е. после проведения трех измерений дзета-потенциала частиц проводился контроль размеров частиц методом динамического рассеяния в той же электрофоретической кювете. Такую серию измерений повторяли три раза. Установлено, что в момент измерений дзета-потенциала частиц крупные агрегаты частично разрушаются и методом динамического рассеяния света регистрируется полидисперсное распределение частиц по размерам (рис. 4.1), среднее значение дзета-потенциала частиц, измеренное с использованием модели Смолуховского, составляет плюс 50 мВ. Распределение частиц по значениям дзета-потенциала при построении кривой относительной счетной концентрации частиц в системе (рис. 4.2) также является полидисперсным, что говорит о том, что система не является мономодальной и стабильной в процессе измерений.

Полученные результаты подтверждают, что введение щавелевой кислоты дополнительно связывает заряженные частицы между собой и укрупняет их, однако их часть слишком сильно связывается между собой, образуя новые стабильные частицы в микроразмерном диапазоне.

Известно, что в используемой в работе концентрации исходный ЦСРац является полидисперсным образцом при измерении размеров частиц методом динамического рассеяния света (рис. 3.1). Таким образом, введение щавелевой кислоты в уже готовую и стабильную систему приводит к увеличению степени полидисперсности по размерам в образце. С целью исключения увеличения степени полидисперсности была приготовлена система ЦСРщав со внесением аналогичного количества щавелевой кислоты в момент смешения супрамолекулярной системы. Установлено, что время созревания системы возросло и составляет порядка 48 часов, что в 2 раза больше, чем у ЦСРац.

Полученный образец были измерен методом вискозиметрии. Установлено, что ЦСРщав обладает промежуточным значением динамической вязкости относительно ЦСРац – она составляет 2,1 мПа•с. Измеренное значение рН образца ЦСРщав составляет 3,7.

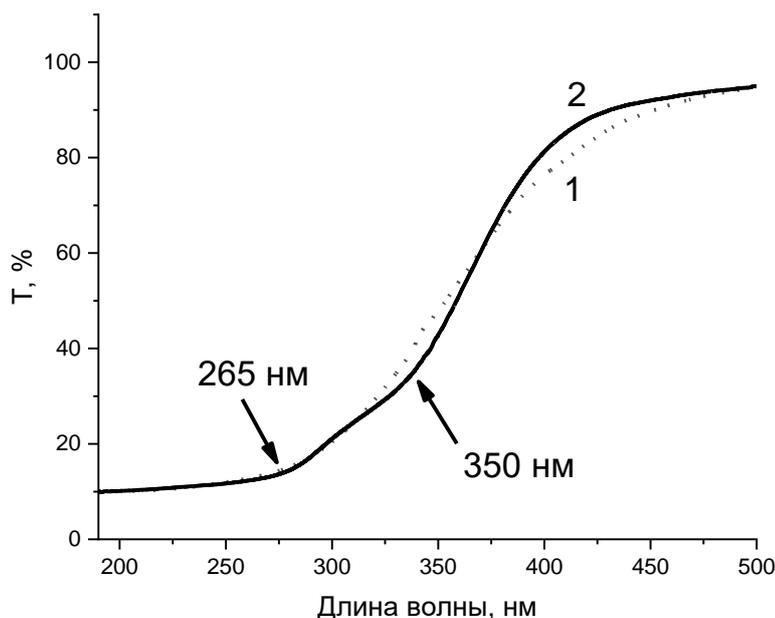


Рис. 5. Электронные спектры в УФ-видимом диапазоне систем ЦСРщав: 1 – ЦСРщав, 2 – ЦСРщав с внесением 0,2 мМ хлорида натрия; концентрация по аминокислоте 0,75 мМ для всех систем ЦСРщав

Согласно полученным результатам УФ-спектрометрии установлено, что спустя 48 часов в системе ЦСРщав не наблюдается характерных полос поглощения (рис. 5.1), хотя система также имеет характерный светло-желтый цвет. Предположительно, это происходит за счет увеличения протонирования аминокислоты непосредственно в процессе самоорганизации, а также за счет улучшения диссоциации ацетата серебра. В итоге это позволяет усилить межмолекулярные взаимодействия исходных молекул аминокислоты и ионов соли серебра. Усиление межмолекулярного взаимодействия приводит к увеличению времени самоорганизации, так как в ЦСРщав происходит образование большего количества комплексов $Ag^+/Цис$ за тот же промежуток, что в ЦСРац.

Эти комплексы далее ассоциируют в олигомерные супрамолекулярные цепочки, построенные из чередующихся атомов серебра и серы, $-Ag-S(R)-Ag-S(R)-Ag-S(R)-$, где R обозначает фрагменты молекулы L-цис. Однако, в присутствии оксолат-анионов эти цепочки дополнительно сшиваются, образуя вначале осадок, который по мере прохождения самоорганизации становится точкой роста наночастиц серебра и создает стабилизационную «шубу». Это может объяснить образования в итоге супрамолекулярного раствора ЦСРщав с той же окраской, что и ЦСРац. Плотный стабилизированный слой погашают как плазмонный резонанс серебра, характеризующийся поглощением 395 нм

в УФ-спектре, так и активность amino- и карбоксильных групп на поверхности частиц.

Таким образом, уменьшение активности карбоксильных групп щавелевой кислоты должно привести к уменьшению связывания в частицах. Для проверки гипотезы в ЦСРщав был добавлен хлорид натрия в эквимольном количестве к щавелевой кислоте. По результатам исследования образца методом УФ-спектроскопии установлено, что в образце появились слабые полосы поглощения 265 и 350 нм. Это может являться следствием связывания части катионов серебра на поверхности частиц и появления активности до этого связанных карбонильных и карбоксильных групп.

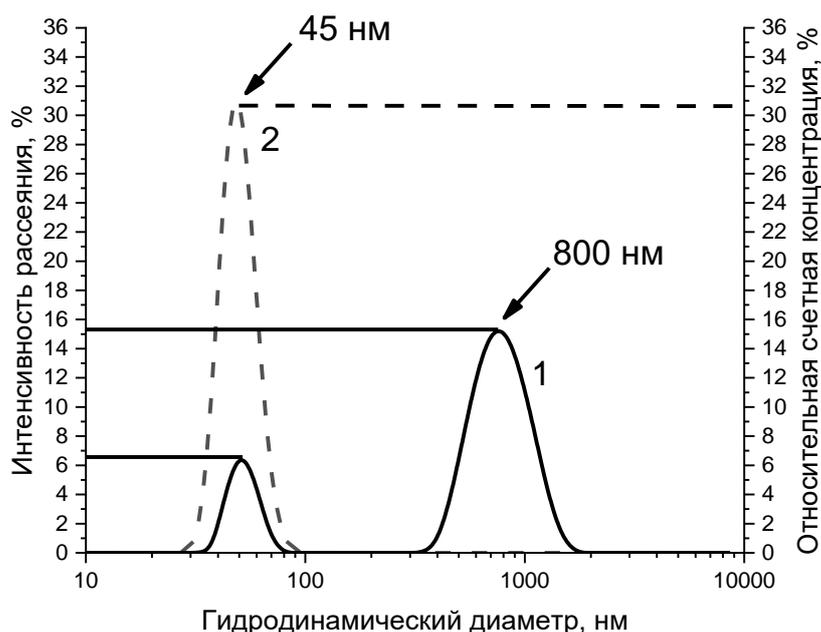


Рис. 4. Распределение частиц по размерам в системах ЦСРщав: 1 – распределение частиц по размерам в ЦСРщав с 0,2 мМ хлорида натрия, рассчитанное от интенсивности рассеяния; 2 – распределение частиц по размерам в ЦСРщав с 0,2 мМ хлорида натрия, рассчитанное от относительной счетной концентрации частиц; концентрация по аминокислоте 0,75 мМ

Образцы ЦСРщав с добавлением 0,2 мМ хлорида натрия и без него были исследованы методами динамического рассеяния и измерения дзета-потенциала. Установлено, что во время измерений дзета-потенциала образцы более стабильны, все крупные агрегаты во время приложения электрического напряжения разбиваются на частицы размерами порядка 45 нм (рис. 6.2). Таким образом, при измерении значений дзета-потенциала частиц возможно применять приближение Хюккеля. Установлено, что измеренное значение дзета-потенциала

частиц по приближению Хюккеля составляет плюс 75 мВ. По результатам измерений можно сделать вывод, что введение щавелевой кислоты в момент приготовления образца позволило равномерно распределить оксолат-анионы в частицах, улучшив стабилизацию их «ядра», состоящего из наночастиц серебра. Введение хлорида натрия позволило связать избыток катионов серебра на поверхности плотного заряженного слоя частиц, тем самым уменьшив значение среднего квадратического отклонения значения дзета-потенциала частиц и стабилизировав образец в ходе измерений.

Выводы

В результате работы получены и исследованы новые супрамолекулярные системы на основе ацетата серебра и L-цистеина при введении щавелевой кислоты. Установлено, что введение щавелевой кислоты в уже готовый цистеин-серебряный раствор приводит к укрупнению агрегатов, измерение дзета-потенциала частиц и размеров частиц методом динамического рассеяния света показывает, что часть агрегатов в процессе измерения остается в микроразмерном диапазоне, не распадаясь на стабильные заряженные частицы меньше 100 нм в диаметре. Установлено, что введение щавелевой кислоты в момент смешения прекурсоров позволяет получить супрамолекулярную систему со стабильными частицами и их упорядоченным распределением по гранулометрическому составу.

Исследования проведены в рамках выполнения работы по программе Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» СТАРТ-1, согласно договору №4712ГС1/78289 от 13.09.2022.

Список литературы

1. Sana Suhail, Lakshmi S. Nair // Hydrogel-nanoparticle composites for drug delivery // Drug Delivery Nanosystems for Biomedical Applications. Elsevier. 2018. P. 229–254.
2. Zheng, Kaiyuan and Yuan, Xun and Goswami, Nirmal and Zhang, Qingbo and Xie, Jianping // Recent advances in the synthesis, characterization and biomedical applications of ultrasmall thiolated silver nanoclusters. RSC Adv. 2014. V. 4. P. 60581-60596.
3. P. Casuso, P. Carrasco, I. Loinaz, H. J. Grande, I. Odriozola, Org. Biomol. Chem., 2010, 8, 5455-5458.
4. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.// Журн. структур. химии. 2011. Т. 52, №6. С. 1203 – 1207.
5. Dmitry V. Vishnevetskii, Elena M. Semenova, Dmitry V. Averkin, Arif R. Mekhtiev // Behavior and bioactive properties of aqueous L-cysteine–AgNO₃ solution at different pH, Mendeleev Communications, Volume 33, Issue 3, 2023, Pages 431-432.

6. D. Vishnevetskii, D. Averkin, A. Efimov, A. Lizunova, O. Shamova, E. Vladimirova, M. Sukhareva and A. R. Mekhtiev // L-cysteine and N-acetyl-L-cysteine mediated synthesis of nanosilver-based sols and hydrogels with antibacterial and antibiofilm properties. *J. Mater. Chem. B*, 2023, V. 11, P. 5794-5804.
7. D. V. Vishnevetskii, A. R. Mekhtiev, T. V. Perevozova, D. V. Averkin, A. I. Ivanova, S. D. Khizhnyak and P. M. Pakhomov // L-Cysteine/AgNO₂ low molecular weight gelators: self-assembly and suppression of MCF-7 breast cancer cells. *Soft Matter*, 2020, V.16, P. 9669-9673.
8. Vishnevetskii, Dmitry V. and Mekhtiev, Arif R. and Perevozova, Tatyana V. and Ivanova, Alexandra I. and Averkin, Dmitry V. and Khizhnyak, Svetlana D. and Pakhomov, Pavel M. // L-Cysteine as a reducing/capping/gel-forming agent for the preparation of silver nanoparticle composites with anticancer properties. *Soft Matter*, 2022, V. 18, Issue 15, P. 3031-3040.
9. D V Averkin et al 2022 *J. Phys.: Conf. Ser.* 2192 12030.
10. Pablo Casuso, Pedro Carrasco, Irida Loinaz, Hans J. Grande and Ibon Odriozola. // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2010, V. 8, P. 5455–5458.
11. Saumya Prasad, Imon Mandal, Shubham Singh, Ashim Paul, Bhubaneswar Mandal, Ravindra Venkatramani, Rajaram Swaminathan. // *Chemical Science*. 2017. V. 8. P. 5219 – 5806.
12. Eduardo Lopez-Tobar, Belen Hernandez, Mahmoud Ghomi, Santiago Sanchez-Cortes. // *J. Phys. Chem. C*, 2013, V. 117, P.1531-1537.

Об авторах:

АВЕРКИН Дмитрий Вадимович – аспирант 4-го года обучения кафедры физической химии Тверского государственного университета, инженер-химик 1-й категории лаборатории метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов Всероссийского научно-исследовательского института физико-технических и радиотехнических измерений, e-mail: averkin@vniiftri.ru

ВИШНЕВЕЦКИЙ Дмитрий Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: rickashet@yandex.ru

БАЛАХАНОВ Дмитрий Михайлович – начальник лаборатории метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов Всероссийского научно-исследовательского института физико-технических и радиотехнических измерений; e-mail: balakhanov@vniiftri.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

THE STUDY OF SUPRAMOLECULAR SYSTEMS BASED ON LOW-CONCENTRATED SOLUTIONS OF L-CYSTEINE AND SILVER ACETATE WITH THE ADDING OF OXALIC ACID SOLUTION

**D.V. Averkin^{1,2}, D.V. Vishnevetskii¹, D.M. Balakhanov²,
P.M. Pakhomov¹**

¹*Tver State University, Tver*

²*Federal State Unitary Enterprise Russian Metrological Institute of Technical
Physics and Radio Engineering, Moscow region, Mendeleevo*

A comprehensive study of the self-organization process of low-concentration aqueous solutions of L-cysteine and silver acetate in the presence of oxalic acid was carried out. The process of self-organization was studied using pH measurement, viscometry, UV spectroscopy and dynamic light scattering (DLS). It was found that depending on the conditions of oxalic acid administration, the final properties of the supramolecular system change. In the case of the introduction of oxalic acid into a ready-made supramolecular solution, depending on the amount of oxalate anions, the system is gelled and hydrogel is formed. The dynamic light scattering method found that the particles additionally aggregate, when measuring the zeta potential of the particles, there is no complete destruction of aggregates in the submicron range. In the case of the introduction of oxalate anions at the time of mixing of the supramolecular system, it was found that all the formed aggregates are completely destroyed by the applied voltage at the time of measuring the zeta potential of the particles and their size is about 50 nm in diameter. The mechanism of self-organization of systems is proposed, which consists in increasing the degree of protonation of amino acids and improving the dissociation of silver acetate. As a result, this makes it possible to strengthen the intermolecular interactions of the initial amino acid molecules and silver salt ions both by strengthening the bonds between chains of the form (-Ag-S(Cys)-Ag-S(Cys)-)_n, and by binding them to oxalate anions.

Keywords: *L-cysteine, silver acetate, low-concentration aqueous solution, self-organization, supramolecular hydrogel, oxalic acid.*

Дата поступления в редакцию: 06.06.2023.

Дата принятия в печать: 15.09.2023.