

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ СУЛЬФАТОВ МЕТАЛЛОВ

Я.В. Андрианова, Д.В. Вишневецкий, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г.Тверь

С помощью методов вибрационной вискозиметрии, ИК- и УФ-спектроскопии исследованы процессы гелеобразования в цистеин-серебряном растворе при взаимодействии сульфатов металлов. Установлены концентрационные диапазоны получения устойчивых во времени гидрогелей. Проведено сравнение влияния сульфатов одно- и двухзарядных металлов на процесс гелеобразования.

Ключевые слова: *цистеин-серебряный раствор (ЦСР), сульфаты металлов, пространственная гель-сетка, инициаторы гелеобразования, супрамолекулярный гидрогель.*

Всестороннее исследование процессов самоорганизации в цистеин-серебряном растворе (ЦСР) необходимо для нахождения взаимосвязи «строение-свойство» [1-3]. Известно, что при добавлении в ЦСР различных низкомолекулярных электролитов запускается процесс гелеобразования, и формируется супрамолекулярный гидрогель [4]. Установлено, что в зависимости от инициатора гелеобразования изменяются вязкостные и структурные свойства получаемого гидрогеля. Важным фактором, влияющим на изменение вязкостных и структурных характеристик, выступают как катионы металлов, так и анионы. Таким образом, разностороннее исследование структуры и свойств гидрогелей, образуемых разными инициаторами, является важной задачей для понимания процессов самоорганизации супрамолекулярного гидрогеля (СМГ) на основе ЦСР.

Ранее [5] было исследовано влияние хлоридов металлов на процессы гелеобразования в ЦСР. Поскольку СМГ обладали свойством тиксотропии, то для оценки их прочности использовали предложенную ранее визуальную 5-балльную шкалу [4,6]. В результате было установлено, что концентрационный диапазон для образования вязкого гидрогеля, оцененного по пятибалльной шкале в «5» баллов, варьируется в зависимости от концентрации инициатора гелеобразования (хлорида металла) [5]. Так, влияние концентрации вводимого в ЦСР электролита на вязкость образующихся гидрогелей показало, что наибольшее значение вязкости для гидрогеля с NaCl наблюдалось при концентрации

электролита в диапазоне 3.10 – 4.07 мМ, для геля с CuCl_2 при концентрации 0.63 – 1.78 мМ, а для геля с AlCl_3 при концентрации 3.6 – 4.1 мМ. Однако, при взаимодействии с сульфатами тех же металлов концентрационные диапазоны изменились. Этот процесс мало изучен, но имеет большое значение для понимания механизма самоорганизации при получении геля на основе ЦСР.

В связи с этим, целью настоящей работы стало изучение процесса самоорганизации и гелеобразования в ЦСР под воздействием сульфатов одно- и двухзарядных металлов разной химической природы.

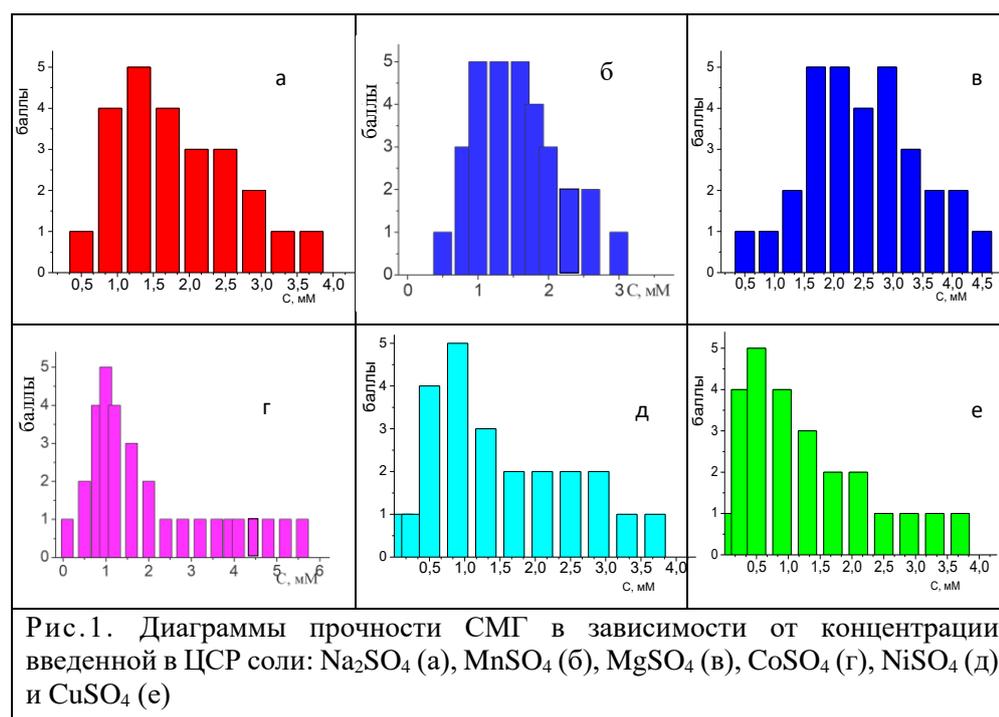
Экспериментальная часть

Для работы использовали следующие реактивы: L-цистеин 99% («Acros»), нитрат серебра 99.8% («Lancaster») и сульфаты металлов: Na^+ , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} (ЧДА). ЦСР готовили по методике, описанной в работе [5]. Сначала готовили водные растворы L-цистеина (0.03 М) и AgNO_3 (0.03 М) и смешивали их в определенном соотношении. Затем, спустя 3-6 часов, добавляли инициатор гелеобразования (сульфат металла) (0,02 М). Формирование гидрогеля происходило сравнительно быстро (в течение нескольких минут). Визуально процесс гелеобразования оценивали по пятибалльной шкале. Вязкость образцов измеряли на вибрационном вискозиметре SV-10 (A&D Company), в котором вибрация сенсорных пластин осуществлялась с частотой 30 Гц и постоянной амплитудой около 1 мм при комнатной температуре. Измерение интенсивности светорассеяния в исследуемых образцах проводили. ИК-спектры образцов регистрировали на Фурье-ИК спектрометре «Vertex-70» (фирма «Bruker»). Образцы предварительно вымораживали, полученные осадки отделяли центрифугированием при скорости 10^4 об/мин в течение 30 мин, а затем сушили при температуре 30 °С. Кинетику созревания ЦСР и формирования на его основе геля проводили на УФ-спектрометре фирмы «Evolution Aray», толщина кюветы $d=0,2$ см. Структурно-морфологические характеристики образцов анализировали в Центре коллективного пользования «Просвечивающая электронная микроскопия» Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Исследования проводили с использованием электронного просвечивающего микроскопа «Leo 912 AB OMEGA» («Carl Zeiss», Германия). ЦСР и гидрогели в виде капли наносили на стандартную медную сетку с полимерной подложкой из поливинилформала толщиной около 100 нм и сушили в вакууме, затем проводили съемку.

Результаты и их обсуждения

На рис. 1 представлены результаты исследования вязкости гидрогелей с сульфатами металлов, оцененных по пятибалльной шкале. Из диаграмм видно, что концентрационный диапазон для наиболее

«вязкого» состояния гидрогеля, оцененного в 5 баллов, варьируется в зависимости от катиона металла. Так, для гидрогеля с однозарядным катионом (сульфатом натрия) наибольшей вязкостью в 5 баллов гидрогель обладает при добавлении 1,15 – 1,45 мМ электролита в ЦСР (рис. 1а), в то время как для хлорида натрия этот интервал составлял 3.10 – 4.07 мМ. Это различие обусловлено влиянием именно аниона на процесс гелеобразования: сульфат-анион больше размером, чем хлорид-анион, и вносит дополнительное связывание в процесс структурирования ЦСР с катионом натрия. Однако, сульфаты двухзарядных катионов металлов между собой тоже отличаются в значениях концентрационных диапазонов, соответствующих образованию вязкого пятибалльного гидрогеля. Так, для сульфата марганца (рис.1б) такой гидрогель образуется в диапазоне 0,85-1,75 мМ, для сульфата магния (рис.1в) – 1,7-3,1 мМ, для CoSO_4 (рис.1г) – 0,8-1,2 мМ, для NiSO_4 (рис.1д) – 0,8-1,1 мМ, а для CuSO_4 (рис.1е) – 0,4-0,7 мМ. Таким образом, можно вывести концентрационную закономерность между диаграммами прочности гидрогелей, образованных сульфатами никеля, кобальта и меди, что, возможно, связано со схожей природой комплексообразования данных катионов металлов [7-9]. Кроме того, ранние исследования [5] показали, что хлорид меди также, как и сульфат меди, образует вязкий гидрогель в низком диапазоне концентраций (от 0,5 до 0,8 мМ).



Вискозиметрическим методом исследовали изменение динамической вязкости получаемых гидрогелей с сульфатами металлов

в течение 70 минут до достижения стабильного значения вязкости гелей. Так, на рис. 2 видно, что наименьшей вязкостью (кривая 1) обладает гидрогель с сульфатом натрия (2), его значение $\sim 5,5$ отн.ед. Затем следующим по значению вязкости ($\sim 5,8$ отн.ед.) располагается гидрогель с сульфатом магния (3). Это связано, вероятно,

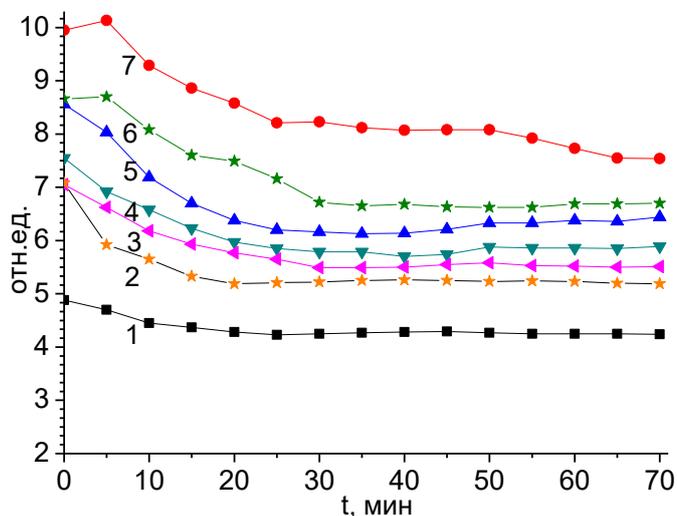


Рис. 2. Графические зависимости изменения вязкости от времени в ходе процесса гелеобразования при смешении ЦСР (1) и сульфатов исследуемых металлов: 2 – Na₂SO₄, 3 – MgSO₄, 4 – MnSO₄, 5 – NiSO₄, 6 – CoSO₄, 7 – CuSO₄

с тем, что Na и Mg в электрохимическом ряду активности металлов стоят рядом, однако, магний проявляет более активное участие в структурировании гидрогеля за счет степени окисления +2. Наибольшей динамической вязкостью обладал гидрогель с сульфатом меди, что можно объяснить большей силой комплексообразования [7-9] катиона меди по сравнению с другими представленными катионами металлов. В результате проведенного исследования можно расположить катионы в зависимости от их вязкости (прочности) в следующий ряд (в порядке возрастания): Na⁺¹ → Mg⁺² → Mn⁺² → Ni⁺² → Co⁺² → Cu⁺².

Методом ИК спектроскопии установлено смещение полос в области деформационных колебаний при взаимодействии сульфата и хлорида металлов с ЦСР. Так, на рис. 3 представлено изменение в области 1100 см⁻¹ и образование одной большой полосы, относящейся к деформационным колебаниям δ(NH₃⁺) [10]. В гидрогелях, вероятно, это можно объяснить тем, что в ЦСР нитрат- и карбоксилат-анионы сильно связаны с NH₃⁺ остатка цистеина, но после введения в систему хлорид-анионов, они вытесняют NO₃⁻ и разрывают связь между NH₃⁺ и COO⁻, тем самым связывают кластеры из супрамолекулярных цепей меркаптида серебра (МС) в ЦСР через NH₃⁺ с образованием

пространственной сетки геля, а сульфат-анионы оказывают еще большее воздействие на этот процесс, чем хлорид-анионы. Образование полосы в области 711 см^{-1} , также, как и в спектре с хлорид-анионом,

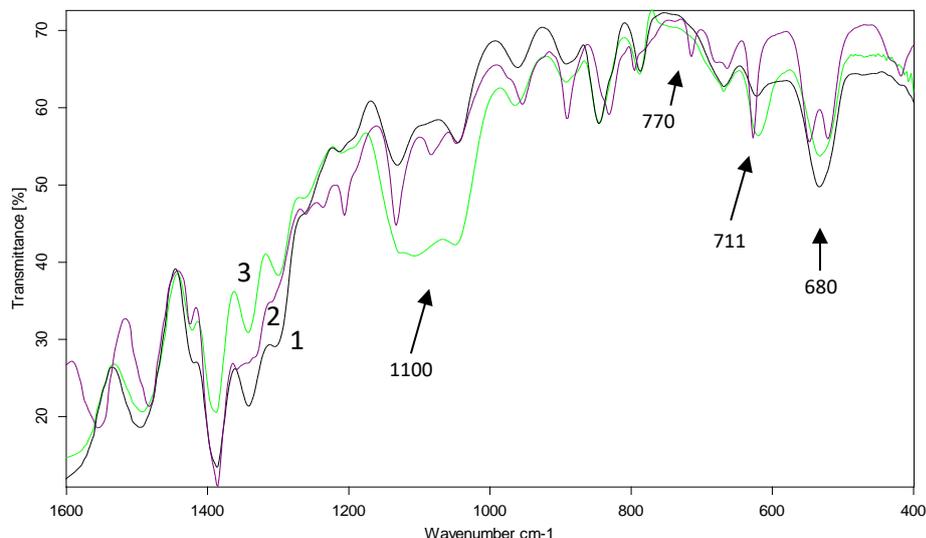
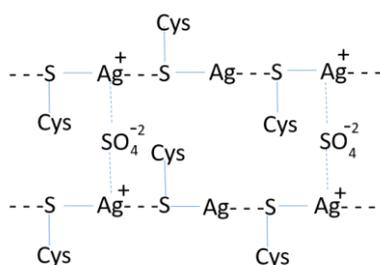


Рис.3. ИК спектры пропускания высушенного ЦСП (1) и гидрогелей, полученных добавлением NH_4Cl (2) и Na_2SO_4 (3)

свидетельствует о влиянии именно катиона металла на процесс структурирования геле-сетки. Кроме того, появление полос для хлорид-аниона в области 770 и 910 см^{-1} , и отсутствие их в спектре гидрогеля с сульфат-анионом, говорит о разной природе взаимодействия Cl^- и SO_4^{2-} -аниона на процесс структурирования в ходе гелеобразования, так как здесь проявляются полосы ножничных колебаний $\delta(\text{COOH})$ для ЦСП [10].

Схема 1:



Взаимодействие сульфатов металлов с ЦСП можно проанализировать по изменению интенсивности полосы поглощения в УФ спектре в области 390 нм (рис. 4). Данная полоса соответствует смещению электронной плотности у тиольной группы при взаимодействии Ag^+ и $-\text{SH}$, в результате чего происходит увеличение интенсивности полосы в спектре ЦСП (рис. 4а). Затем, при добавлении

сульфата металла (рис. 4б) происходит замедление роста данной полосы и небольшое уменьшение значения оптической плотности с 2 до 1,7.

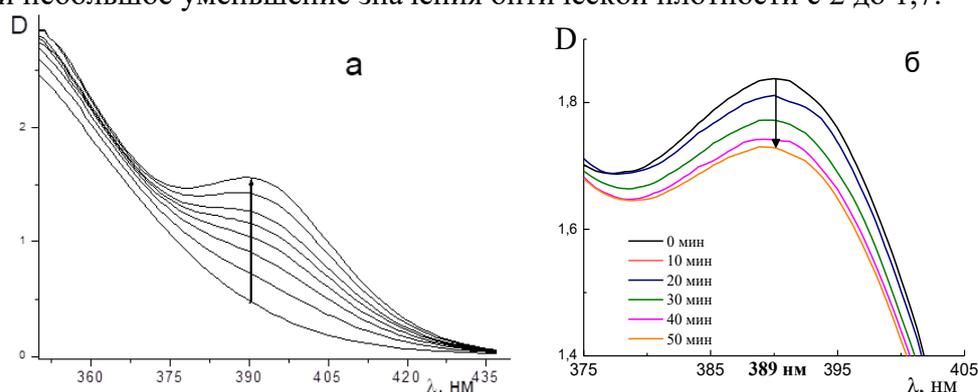


Рис.4. УФ спектры поглощения ЦСР(а) и гидрогеля с добавлением Na_2SO_4 (б)

Как видно из рис.4 на характер изменения полос поглощения не влияет катион металла электролита. Однако, УФ спектры, характеризующие гелеобразование с сульфат-анионом, существенно отличаются от УФ спектров гидрогелей с хлоридами тех же металлов [11]. Это говорит о том, что сульфат-анионы не вносят дополнительного разрушения в связи тиольной группы в меркаптите серебра, как это происходит при взаимодействии с хлорид-анионом. Кроме того, существенного различия влияния катионов сульфатов металлов на изменение интенсивности полосы поглощения 390 нм между собой не наблюдается (~1,7-1,75).

О формировании пространственной геле-сетки свидетельствуют данные, полученные ранее в работе [6] с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис.6а представлена

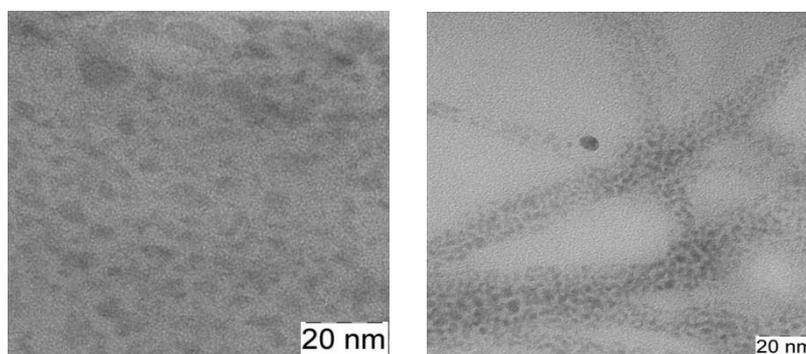


Рис. 6. Микрофотографии ЦСР (а) и ЦСР+ Na_2SO_4 (б) [6]
 микрофотография ЦСР. Видно, что ЦСР представляет собой систему с рыхлой структурой, но при добавлении в ЦСР сульфата металла (рис. 6б) происходит агломерация и образование пространственной геле-сетки, в результате встраивания сульфата металла в структуру в ходе процесса

гелеобразования. Данная микрофотография соответствует состоянию вязкого гидрогеля, оцененного в «5» баллов по пятибалльной шкале.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что для каждого из катионов металлов существует определенный концентрационный диапазон, в котором образуется прочный вязкий гель. Так, для сульфата натрия вязкий пятибалльный гидрогель образуется в диапазоне 1,15-1,45 мМ, для $MnSO_4$ – 0,85-1,75 мМ, для $MgSO_4$ – 1,7-3,1 мМ, для $CoSO_4$ – 0,8-1,2 мМ, для $NiSO_4$ – 0,8-1,1 мМ, а для $CuSO_4$ – 0,4-0,7 мМ. Можно вывести закономерность между диаграммами прочности гидрогелей, образованных сульфатами никеля, кобальта и меди: $Cu^{+2} \approx Co^{+2} = Ni^{+2}$, что, возможно, связано с схожей природой комплексообразования данных катионов металлов. А также установлена связь между концентрационными диапазонами и силой комплексообразования определенных катионов металлов: чем выше координационное число катиона, тем в большем диапазоне концентраций образуется прочный и устойчивый во времени гидрогель $Mg^{+2} \rightarrow Mn^{+2} \rightarrow Ni^{+2} \rightarrow Co^{+2} \rightarrow Cu^{+2}$. Полученные результаты хорошо коррелируют с вискозиметрическими данными, в результате которых установлена зависимость увеличения вязкости в следующем ряду исследуемых катионов: $Na^{+1} \rightarrow Mg^{+2} \rightarrow Mn^{+2} \rightarrow Ni^{+2} \rightarrow Co^{+2} \rightarrow Cu^{+2}$. С помощью метода УФ спектроскопии установлено, что в процессе гелеобразования существенного изменения в интенсивности исследуемой полосы поглощения 390 нм гидрогеля с сульфат-анионом по сравнению с ЦСР не происходит, в отличие от УФ-спектров гидрогелей с хлоридами тех же металлов. Это говорит о том, что сульфат-анионы не вносят дополнительного разрушения в связи с тиольной группой в меркаптите серебра. Кроме того, появление полос в ИК спектре для хлорид-аниона в области 770 и 910 cm^{-1} , и отсутствие их у спектра гидрогеля с сульфат-анионом, говорит о разной природе воздействия Cl^- и SO_4^{2-} -аниона на процесс структурирования в ходе гелеобразования, что также подтверждается микрофотографиями, полученными ранее с помощью метода ПЭМ.

Список литературы

1. J. P. Jung, J. Z. Gasiorowski, J. H. Collier, *Biopolymers*, 2010, **94**, 49. doi: 10.1002/bip.21326
2. Yujie Tu, Nuan Chen, Chuping Li, Haiqian Liu, Rong Zhu, Shengfeng Chen, Qiao Xiao, Jianghui Liu, Seeram Ramakrishna, Liumin He, *National Library of medicine*, 2019, **90**, 1.
3. A. Sharma, S. Kumar, *Polymer Nanocomposites Based on Silver Nanoparticles*, 2021, **176**, 25.

4. П. М. Пахомов, М. М. Овчинников, С. Д. Хижняк, М. В. Лавриенко, W. Nierling, M. D. Lechner, *Коллоид. журн.*, 2004, **66**, 73 [P. M. Pakhomov, M. M. Ovchinnikov, S. D. Khizhnyak, M. V. Lavrienko, W. Nierling, M. D. Lechner, *Russ. Colloid J.*, 2004, **66**, 65].
5. Я. В. Андрианова, Д. В. Вишневецкий, А. И. Иванова, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2023, **72**, 2171-2179 [Y. V. Andrianova, D. V. Vishnevetskiy, A. I. Ivanova, S. D. Khizhnyak, P. M. Pakhomov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2023, **72**, 2171-2179].
6. П. М. Пахомов, С. Д. Хижняк, М. М. Овчинников, П. В. Комаров, *Супрамолекулярные гели*, Тверской гос. ун-т, Тверь, 2011, 269 с.
7. Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н. И. Пирогова, уч. пособие «Комплексы». С.25. <https://studfile.net/preview/7164305/page:25/>
8. Казанский государственный медицинский университет, уч. пособие «Комплексные соединения двухвалентного никеля». С.25. <https://studfile.net/preview/4022180/>
9. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, уч. пособие «Кобальт и его соединения». С 3. <https://studfile.net/preview/9564142/page:3/>
10. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, 2nd edn, London, 1994, 366.
11. Я. В. Андрианова, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов, *Вестник. ТвГУ. Серия: Химия. №2*. 2016. 97-107.

Об авторах:

АНДРИАНОВА Яна Вячеславовна – ассистент, ведущий инженер кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: nuri-chan-87@mail.ru

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

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: Khizhnyak.SD@tversu.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: Pakhomov.PM@tversu.ru

STUDY OF GEL FORMATION PROCESSES IN A CYSTEINE-SILVER SOLUTION WITH THE ADDITION OF METAL SULPHATES

Y.V. Andrianova, D.V. Vishnevetskii, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov

Tver State University, Tver

Using the methods viscometric analysis, IR and UV spectroscopy the processes of gelation during the interaction of a cysteine-silver solution and metal sulfates were studied. The concentration ranges for obtaining time-stable hydrogels are presented. A comparison is made of the effect of single-, double- and triple-charged of metals sulfates on the process of gelation.

Keywords: *cysteine-silver solution (CSS), metal sulfates, spatial gel network, gelation initiators, supramolecular hydrogel.*

Дата поступления в редакцию 11.09.2023.

Дата принятия в печать 20.09.2023.