

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА УФ-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК В ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ

К.А. Смирнова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

С помощью метода УФ спектроскопии исследованы процессы самоорганизации цистеин-серебряного раствора, а также влияние нагревания и ультрафиолетового излучения на процессы самоорганизации и образования наночастиц серебра. Установлено, что ключевым фактором, влияющим на образование наночастиц серебра, является УФ излучение. Нагревание цистеин-серебряного раствора до 60°C на образование наночастиц серебра влияния не оказывает.

Ключевые слова: цистеин, нитрат серебра, водные растворы, нагревание, самоорганизация, спектроскопия, наночастицы серебра.

Получение биосовместимых и биоразлагаемых бактерицидных препаратов является одной из самых актуальных задач в настоящее время. Благодаря процессам самосборки стало возможным создание сложных и упорядоченных структур из простых веществ. Нами [1,2] были синтезированы супрамолекулярные гели (СМГ) на основе L-цистеина (SH-CH₂-CH(NH₂)-COOH) и солей серебра, обладающие антибактериальными [3,4], противораковыми [5,6] и фоточувствительными [7,8] свойствами. В отличие от антибиотиков, данные СМГ имеют высокую резистентность к различным микроорганизмам. Они характеризуются доступностью, высокой чистотой, известной химической структурой, биосовместимостью исходных компонентов и легкостью гелеобразования. Другой важной особенностью СМГ является способность формировать пространственную сетку геля путем самосборки при низком содержании дисперсной фазы в воде (~ 0.01 %). При этом, как узлы сетки геля, так и супрамолекулярные цепи, образованы за счет слабых нековалентных связей [2,3]. Серебро, присутствующее в составе геля в виде ионов Ag⁺, обуславливает бактерицидную активность гидрогеля, однако, ввиду своей нестабильности, уступает наночастицам серебра (НЧС). Предполагается, что СМГ на основе цистеин-серебряного раствора (ЦСР) с инкорпорированными НЧС в узлах гелевой сетки могут быть использованы в качестве бактерицидных препаратов. Для изучения процессов самоорганизации и гелеобразования в ЦСР широко используются различные физико-химические методы [2].

Одним из наиболее эффективных методов исследования структурных перестроек в процессе самоорганизации ЦСР оказался метод УФ спектроскопии [2]. Данным методом можно идентифицировать наличие комплексов с переносом заряда (КПЗ) в различных супрамолекулярных системах, образование наночастиц металлов, в частности НЧС (полоса плазмонного резонанса свободных электронов на поверхности наночастиц), а также характеризовать мутность раствора, обусловленную наличием рассеивающих частиц.

Целью данной работы является изучение процессов, происходящих в растворе ЦСР при его нагревании и УФ облучении с помощью метода УФ спектроскопии.

Экспериментальная часть

В работе использованы следующие реактивы: L-цистеин (99%) и нитрат серебра (99.8%) фирмы «Acros», Все растворы готовили на дистиллированной воде. Рабочие концентрации водных растворов L-цистеина, AgNO_3 – 0.01 М.

Для приготовления ЦСР использовали следующую методику [4,5]. Готовили по отдельности растворы цистеина (0.01 М) и нитрата серебра (0.01 М). В пустой сосуд сначала наливали определенное количество воды, затем добавляли аминокислоту и затем нитрат серебра. Полученный опалесцирующий раствор оставляли на сутки для его созревания. В конечном итоге получали прозрачный раствор слегка желтоватого цвета [2,3,9]. Растворы нагревали в термостате Biosan WB-4МСс различной продолжительностью при постоянной температуре 60°C.

Электронные спектры растворов регистрировали с помощью спектрометра “Evolution Array”, (“Thermo-Scientific”). Для исследования растворов использовали кварцевую кювету с толщиной слоя 2 мм.

Облучение раствора УФ излучением проводилось с помощью ртутно-кварцевого излучателя ОКН-11Мс ртутно-кварцевой лампой ДРТ 240 (мощность: 280 Вт, диапазон длин волн: 220-400 нм).

Результаты и их обсуждение

Метод УФ спектроскопии является одним из наиболее комплексных методов изучения процессов молекулярной самоорганизации. В виду высокой чувствительности, данный метод способен уловить тонкие электронные перестройки функциональных хромофорных групп в ближней УФ области. В данной работе рассмотрены процессы самоорганизации в растворе на основе L-цистеина и нитрата серебра. Так, например, на *рис.1* представлен электронный спектр созревшего ЦСР. Характерные полосы поглощения 310 и 390 нм отвечают супрамолекулярным цепочкам из молекул меркаптида серебра [10]. Образующиеся цепочки, содержащие

множественные донорно-акцепторные (нековалентные связи) формируют комплексы с переносом заряда, что, в свою очередь, обуславливает наличие двух полос поглощения [11]. Данная система термодинамически стабильна, что, предположительно, также связано с формированием КПЗ.

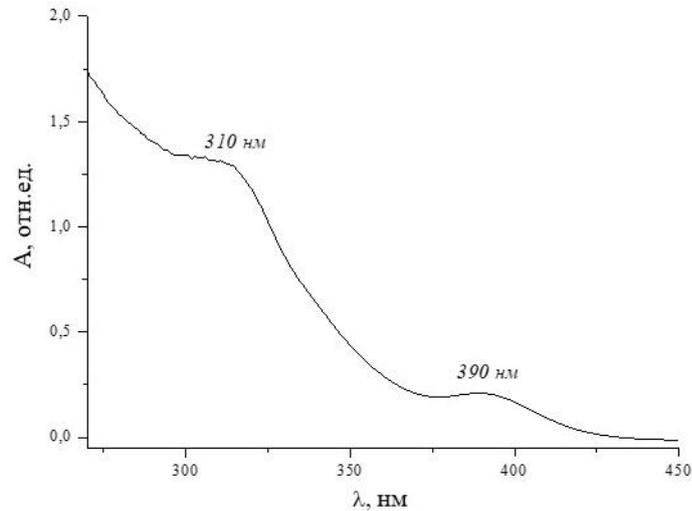


Рис. 1. Электронный спектр созревшего ЦСР в течение 1 суток при комнатной температуре в условиях темноты

Результаты исследования теплового воздействия на структуру ЦСР показаны на *рис.2*. Созревший прозрачный раствор ЦСР был помещен в закрытый термостат при постоянной температуре 60°C. Нагревание фоточувствительного ЦСР [7-8] проходило без попадания дневного света. Через различные временные интервалы были записаны электронные УФ спектры пропускания. Через 15 минут нагревания ЦСР (*рис.2а, спектр 2*) было отмечено легкое помутнение раствора, что отчетливо проявляется на спектре в виде снижения пропускания. Через 35 минут нагрева раствора интенсивность полос поглощения 310 и 390 нм, характерных для созревшего ЦСР, значительно уменьшилась, а мутность раствора стала еще более заметной, что проявилось в УФ спектре в еще большем снижении пропускания (*рис. 2а, спектр 3*). Через 55 минут характеристических полосы поглощения практически исчезли (*рис. 2а, спектр 4*).

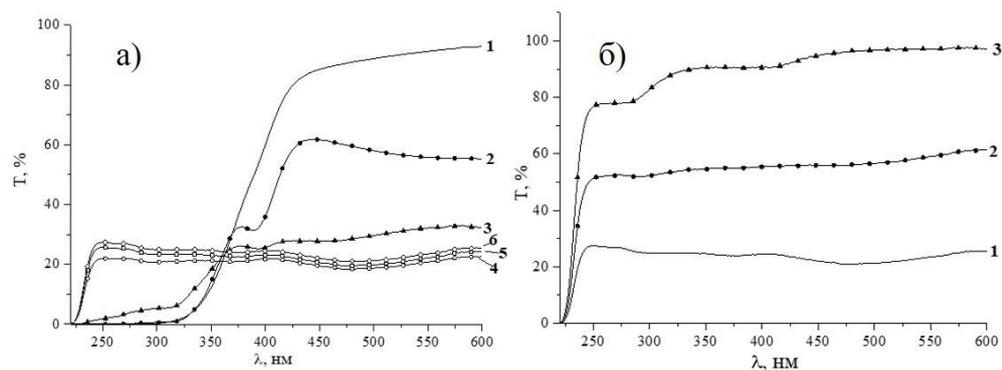


Рис. 2. Электронные спектры пропускания раствора ЦСР при нагревании до 60°C: а) свежеприготовленный до нагревания (1) и при нагревании в течение 15 (2); 35 (3); 55 (4); 75 (5) и 95 мин (6); б) 95 мин (1); 4 ч 30 мин (2); суток (3)

Помутнение раствора обусловлено образованием в нем взвеси из молекул меркаптида серебра (МС). Однако, при дальнейшем продолжении нагревания (рис.2б) раствор становится более прозрачным. Через сутки (рис. 2б, спектр 3) раствор стал полностью прозрачным, а взвесь осела на дно кюветы. Раствор продолжили нагревать. Электронные спектры ЦСР, нагретого в течение 1 суток и более, представлен на рис.3. Проведенное исследование показало, что дальнейшее нагревание существенно не сказалось на пропускании раствора (рис.3, спектры 1-4), и оно оказалось сопоставимо с пропусканием чистой воды (рис.3, спектр 5).

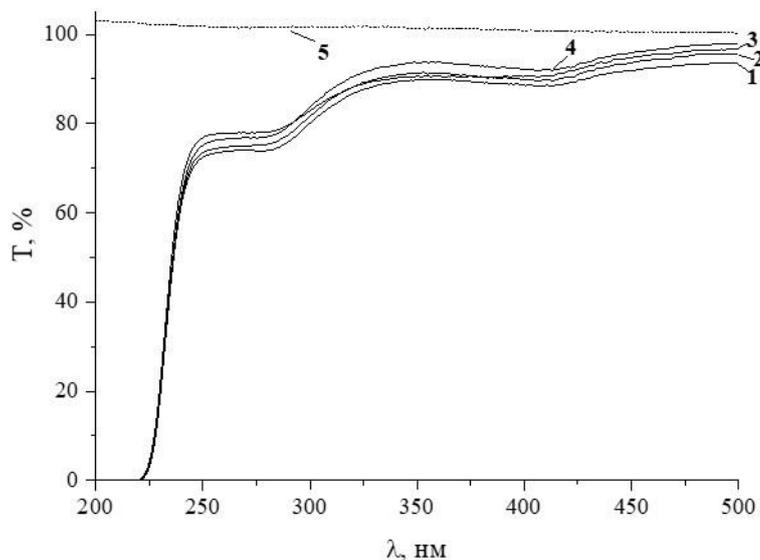


Рис.3. Электронные спектры пропускания ЦСР при нагревании до 60°C в течение суток (1); двух суток (2); трех суток (3); четырех суток (4). Электронный спектр поглощения воды (5)

Таким образом, установлено, что при температуре 60°C происходит разрушение супрамолекулярных цепей в ЦСР с образованием осадка из МС. Появления НЧС в растворе не наблюдалось, что обусловлено недостаточной тепловой энергией для разрыва прочной ковалентной связи S–Ag в молекуле МС.

В отличие от нагревания, УФ излучение, по-видимому, действует в первую очередь на ионы серебра Ag^+ , способствуя их восстановлению в металлическое серебро Ag^0 с образованием НЧС. Метод УФ спектроскопии позволяет фиксировать образование НЧС в ЦСР с помощью полосы плазмонного резонанса (ППР). Возникновение полосы ППР – это результат взаимодействия падающего света на поверхность НЧС с электронами проводимости металла [12]. ППР от НЧС проявляются, как правило, в диапазоне длин волн от 390 до 460 нм.

Образец ЦСР был подвергнут УФ облучению с помощью ртутно-кварцевого излучателя. Результаты исследования воздействия УФ излучения на ЦСР представлены на *рис.4*. В созревшем ЦСР до облучения наблюдаются две полосы поглощения на длинах волн 310 и 390 нм (*рис.4, спектр 1*), отвечающие супрамолекулярным цепочкам из молекул МС [2]. В этих цепочках серебро присутствует в ионной форме (Ag^+) [10]. При воздействии УФ излучения на ЦСР (*рис.4 кривая 2*) проявляется полоса поглощения при 407 нм, что обусловлено возникновением ППР для НЧС. Желтая окраска раствора стала более насыщенной, а в электронном спектре наблюдается снижение интенсивности полос поглощения 310 и 390 нм, отвечающих КПЗ, из-за разрушения супрамолекулярных цепей из МС. Отметим, что ранее [7,8] образование НЧС в ЦСР было обнаружено при его облучении УФ или дневным светом.

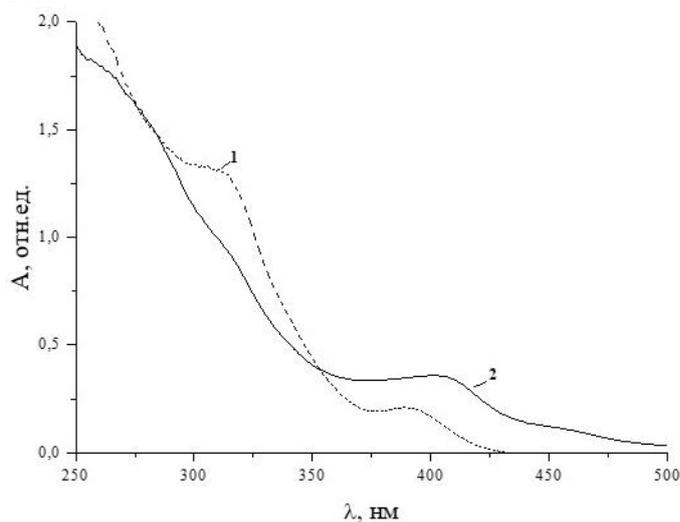


Рис.4. Электронные спектры поглощения ЦСР: до облучения (1); после интенсивного УФ облучения в течение двух часов (2)

В результате выполненных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

- Установлено, что при температуре 60°C происходит полное разрушение супрамолекулярных цепей из молекул МС в ЦСР (исчезают полосы поглощения 310 и 390 нм, отвечающие за КПЗ) с выпадением осадка МС. Нагрев ЦСР при 60°C не привел к образованию НЧС, что обусловлено недостаточной тепловой энергией для разрыва прочной ковалентной связи S-Ag в молекуле МС.
- Метод УФ спектроскопии следует рекомендовать для характеристики мутности ЦСР и других растворов.
- Фоточувствительность ЦСР (изменение окраски) связана с образованием НЧС при УФ облучении, которые легко идентифицировать и характеризовать по КПЗ методом УФ спектроскопии.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Список литературы

1. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Lavrienko M.V., Ovchinnikov M.M., Nierling W., Lechner M.D. // Coll. J. 2004. V.66. № 1. P.65.
2. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь: ТвГУ. 2011. 269 с.
3. Pakhomov P.M., Ovchinnikov M.M., Khizhnyak S.D., Roshchina O.A., Komarov P.V. // PolymerSci. Ser. A. 2011. V.53. № 9. P.820.
4. Baranova O.A., Kuz'min N.I., Samsonova T.I. e.a. // Fibre Chem. 2011. V.43. № 1. P.90.
5. Vishnevetskii D., Mekhtiev A., Perevozova T., Averkin D., Ivanova A., Khizhnyak S., Pakhomov P. // Soft Matter. 2020. V16. №42. P.9669.
6. Vishnevetskii D., Mekhtiev A., Perevozova T., Ivanova A., Averkin D., Svetlana Khizhnyak S., Pakhomov P. // Soft Matter, 2022, V. 18. P.3031.
7. Adamyan A.N., Ivanova A.I., Malyshev M.D., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M. // Russian Chemical Bulletin, 2022. V. 71. N. 2, P. 292.
8. Adamyan A.N., Khizhnyak S.D., Barseghyan T.A., Ivanova A.I., M. D. Malyshev M.D., Pakhomov P.M. // Russian Chemical Bulletin, 2022. V. 71, N. 10. P.2130.
9. Khizhnyak S.D., Komarov P.V., Ovchinnikov M.M., Zherenkova L.V., Pakhomov P.M. // Soft Matter. 2017. V.30. № 13. P.5168.
10. Адамян А.Н., Иванова А.И., Семенова Е.М., Малышев М.Д., Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2021. №1. С. 60-68

11. Сосорев А.Ю. // Журнал теоретической и экспериментальной физики. 2022. Том 162. Вып. 1 (7). С. 118–126
12. Крутяков Ю. А., Кудринский А. А., Оленин А. Ю., Лисичкин Г. В. // Успехи химии. 2008. 77 (3). С. 242–269

Об авторах:

СМИРНОВА Ксения Александровна – магистр химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, ул. Желябова, 33); e-mail: shuhina.kseniya@yandex.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией спектроскопии ЦКП, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, ул. Желябова, 33); e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

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

**APPLICATION OF UV SPECTROSCOPY TO STUDY
STRUCTURAL REARRANGEMENTS IN CYSTEINE-SILVER
SOLUTION**

K.A. Shukhina, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov

Tver State University, Tver

The processes of self-organization of a cysteine-silver solution, as well as the effect of heating and ultraviolet radiation on the processes of self-organization and formation of silver nanoparticles were studied using UV spectroscopy. It has been established that UV radiation is a key factor in influencing the formation of silver nanoparticles. Heating the cysteine-silver solution to 60°C does not affect the formation of silver nanoparticles.

Keywords: *cysteine, silver nitrate, aqueous solutions, heating, self-organization, spectroscopy, silver nanoparticles.*

Дата поступления в редакцию: 05.09.2023.

Дата принятия в печать: 12.09.2023.