

## ПРОЦЕССЫ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ L-ЦИСТЕИНА И НИТРИТА СЕРЕБРА

Т.В. Потапенкова, С.Д. Хижняк, Д.В. Вишневецкий,  
П.М. Пахомов

*Тверской государственной университет*

В работе исследованы процессы гелеобразования в разбавленных водных растворах на основе простейшей аминокислоты L-цистеина и нитрита серебра ( $\text{AgNO}_2$ ). С помощью метода УФ спектроскопии в широком диапазоне концентраций L-цистеина и  $\text{AgNO}_2$  в растворе от 0,001 до 0,05 М и различном соотношении L-цистеин/ $\text{AgNO}_2$  от 1,0/0,8 до 1,0/1,6 изучены процессы самоорганизации, приводящие к образованию гидрогеля. Установлено, что для растворов с концентрацией исходных компонентов 0,05 М образуются устойчивые гидрогели, содержащие наночастицы серебра.

**Ключевые слова:** *L-цистеин, нитрит серебра, процессы самоорганизации, супрамолекулярный гидрогель, наночастицы серебра*

Уникальная особенность супрамолекулярных систем (комплексов, полимеров, гелей) заключается в том, что между взаимодействующими компонентами отсутствуют прочные химические связи, а в качестве движущей силы формирования соответствующих структур выступают электростатические и ван-дер-ваальсовы взаимодействия, гидрофобные эффекты, водородные, слабые донорно-акцепторные связи и др. [1-4]. Например, в супрамолекулярных гелях пространственная сетка состоит из супрамолекул и узлов, образованных за счет слабых нековалентных сшивок [3].

Недавно было обнаружено, что водные растворы на основе L-цистеина и нитрита серебра (L-цис/ $\text{AgNO}_2$ ) при соотношениях исходных компонентов 1,0/1,0 и 1,00/1,25 образуют устойчивые супрамолекулярные гидрогели [5,6]. Необычной особенностью таких гелей является явление тиксотропии, а также то, что сами гидрогели образуются при непосредственном смешении водных растворов исходных компонентов без добавления соли-инициатора. Ввиду того, что исходные компоненты являются биологически активными веществами, эти гели могут быть использованы для медицинских целей [7-9]. С фундаментальной точки зрения интерес представляет выяснение

механизма гелеобразования в рассматриваемой системе, поскольку этот вопрос мало изучен.

Целью настоящей работы является изучение процессов самоорганизации в разбавленном водном растворе L-цистеин/AgNO<sub>2</sub> с помощью метода УФ спектроскопии.

### Экспериментальная часть

В настоящей работе были использованы реактивы: серебро азотистоокисное 99% («Lancaster») и L-цистеин 99% («Acros»). Все растворы готовили на бидистиллированной воде. Растворимость нитрита серебра в воде при 25°C в 550 раз меньше, чем нитрата серебра, и составляет 0.0266 М [10].

Цистеинсеребряные растворы (ЦСР) готовили путем смешения исходных водных растворов L-цистеина и нитрита серебра с концентрацией 0,001, 0,01 и 0,05 М в соотношениях от 1,0/0,8 до 1,0/1,6. В опытах использовали только свежеприготовленные растворы исходных компонентов. В таблице представлены исследуемые образцы ЦСР.

Таблица

№ образца	L-цистеин/AgNO <sub>2</sub>
1	1/0.8
2	1/1
3	1/1.08
4	1/1.16
5	1/1.25
6	1/1.3
7	1/1.5
8	1/1.6

УФ спектры ЦСР и гидрогелей на их основе регистрировали на спектрофотометре «Evolution Array» (фирмы «Thermo Scientific», США) в диапазоне от 200 до 1100 нм. Запись спектров осуществляли при комнатной температуре в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 мм.

### Результаты и их обсуждение

Для понимания процессов самоорганизации, происходящих в изучаемых ЦСР, нами расширен концентрационный диапазон исходных компонентов в растворе, по сравнению с ранними исследованиями [5,6], а именно от 0,001 до 0,05 М, и исследованы системы с молярным соотношением L-цистеин/AgNO<sub>2</sub> от 1,0/0,8 до 1,0/1,6. Ранее было установлено, что при концентрации водных растворов L-цистеина и

нитрита серебра 0,01 М и соотношениях L-цистеин/AgNO<sub>2</sub> 1,0/1,0 и 1,00/1,25 система в ЦСР формируются супрамолекулярные гидрогели. Изменение концентрации дисперсной фазы в растворе, а именно, ее понижение до 0,001 М и увеличение до 0,05 М, позволило определить граничные условия формирования гидрогелей.

а



б



в

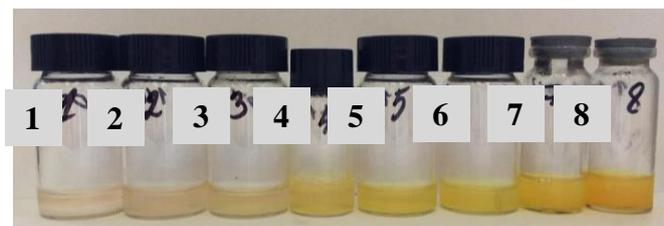


Рис. 1. Фотографии образцов ЦСР на основе L-цистеина и AgNO<sub>2</sub> сразу после смешивания исходных компонентов при концентрациях 0,001М (а), 0,01 М (б), 0,05 М (в) и при разных молярных соотношениях компонентов от 1,0:0,8 до 1,0:1,6

Визуальная характеристика полученных ЦСР показала, что окраска образцов варьируется от бесцветных до насыщенно-жёлтых тонов в зависимости от концентрации и молярного соотношения исходных компонентов (рис. 1). Растворы с концентрацией дисперсной фазы 0,001 М практически были бесцветны (рис. 1а). Образцы при концентрации исходных компонентов 0,05 М (рис. 1в) имели выраженный жёлтый цвет, характерный для гелеобразующих ЦСР с концентрацией 0,01 М (рис. 1б), но более насыщенный.

Необходимо отметить также, что, независимо от концентрации исходных компонентов, рост содержание нитрита серебра в растворе приводит к увеличению его желтизны и интенсивности окраски.

Следует также отметить, что ЦСР сразу после смешивания водных растворов исходных компонентов были прозрачны и выпадение осадка не наблюдалось.

Процесс гелеобразования в водных растворах L-цистеина и нитрита серебра происходил при строгом соблюдении концентрационных условий исходных компонентов. Было обнаружено, что растворы с конечной концентрацией в растворе  $C_{m(L-цистеин)} = 0,015$  М и  $C_{m(AgNO_2)} = 0,0187; 0,020$  и  $0,025$  М образуют прочные гидрогели, оцениваемые по шкале прочности [11,12] в 5 баллов, т.е. при переворачивании пробирки текучесть гелей отсутствовала. На рис. 2 представлена фотография полученных гидрогелей при концентрации 0,05 М.

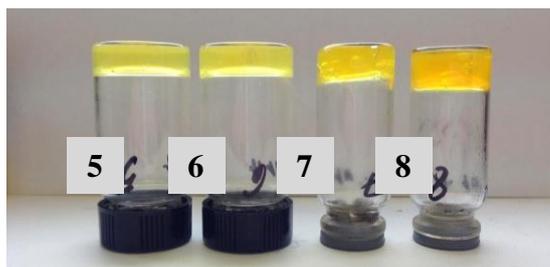


Рис. 2. Фотография гелей на основе L-цистеина и  $AgNO_2$  при концентрации компонентов 0,05 М.  $C_{m(L-цистеин)} = 0,015$  М и  $C_{m(AgNO_2)} = 0,0187$  М, 0,02 М, 0,022 М и 0,025 М

Однако, при механическом воздействии данные гели переходили в состояние раствора, но оказались не способны к повторному восстановлению гель-сетки, в отличие от гелей с концентрацией 0,01 М, которые являлись тиксотропными. Образцы ЦСР №1-4 с меньшим содержанием  $AgNO_2$  при концентрации дисперсной фазы 0,05 М гелеобразующей способностью не обладали.

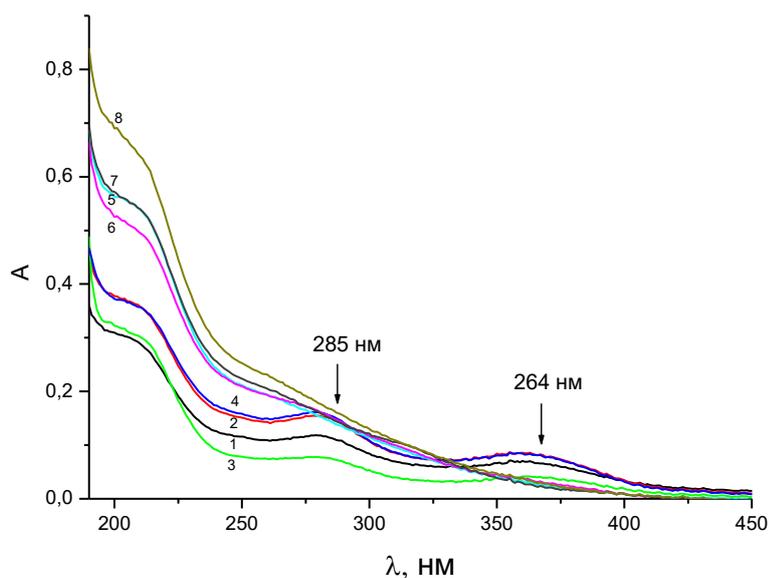


Рис. 3 Электронные спектры поглощения ЦСР для образцов №1-8 с концентрацией дисперсной фазы 0,001М через день после приготовления раствора

С помощью метода УФ спектроскопии исследованы процессы самоорганизации, происходящие в ЦСР на основе L-цистеина и  $\text{AgNO}_2$  после их стояния в покое и отсутствии света в течение 1 дня. Анализ электронных спектров ЦСР с концентрацией исходных компонентов 0,001 М показал, что в спектре присутствуют характеристические полосы поглощения с максимумами 213, 285 и 364 нм (рис. 3).

Интенсивности этих полос различны при разных соотношениях компонентов, что связано с разными коэффициентами экстинкции хромофорных групп [13,14]. Полоса поглощения при 364 нм вероятно отвечает  $n-\pi^*$  переходу электронов в гидратированном анионе  $\text{NO}_2^-$  [15-19], а полоса 285 нм соответствует  $n-\pi^*$  переходу в группировке  $-\text{C}=\text{O}$  обобществленной системы электронных взаимодействий карбоксильной группы и протонированной амино-группы меркаптида серебра. Также наблюдается полоса поглощения на длине волны 213 нм, которую, по-видимому, можно отнести к  $n-\pi^*$  переходу  $-\text{C}=\text{O}$  и которая присутствует в спектре самой аминокислоты L-цистеин. Данная полоса присутствует во всех системах, независимо от содержания нитрита серебра. Указанные выше полосы поглощения наблюдаются

для образцов с малым содержанием нитрита серебра. Кроме того, следует отметить, что для уже образцов №5-6 происходит сдвиг полосы поглощения от 285 к ~ 275 нм.

Для систем с наибольшим содержанием серебра в ЦСР наблюдается значительные изменения в электронном спектре (рис. 4) и, вероятно, это связано с тем, что нитрит-анион крайне нестабилен в водных средах [20]. Рис. 4 демонстрирует электронный спектр ЦСР при большей концентрации дисперсной фазы в растворе 0,05 М и избыточном содержании нитрита серебра в соотношении L-цистеин/ $\text{AgNO}_2$  1/1,08 до 1/1,6. С увеличением концентрации и соотношения компонентов характер полос поглощения и их интенсивность в спектре изменяется. Наблюдается появление новой полосы поглощения при ~ 413 нм, которая ранее отсутствовала. Как было отмечено выше, интенсивность окрашивания раствора при различных соотношениях компонентов отличается. Это явление свидетельствует о наличии и изменении концентрации наночастиц в растворе или геле с избытком серебра, что подтверждается методом УФ спектроскопии. Действительно, известно, что полоса поглощения на длине волны 390 нм и выше может быть связана с плазмонным резонансом в наночастицах серебра [21-24]. Кроме того, в спектре для данной системы четко проявляется полоса поглощения 275 нм, которая едва проявлялась для ЦСР с низким содержанием серебра (рис. 3).

Таким образом, формирование наночастиц серебра зависит от концентрации  $\text{AgNO}_2$  и соотношения исходных компонентов в растворе. Появление новых полос поглощения и рост их интенсивности во времени (рис. 3 и 4) может быть объяснен тем, что происходит ассоциация молекул меркаптида серебра (МС) в растворе и могут образовываться разные по форме структуры.

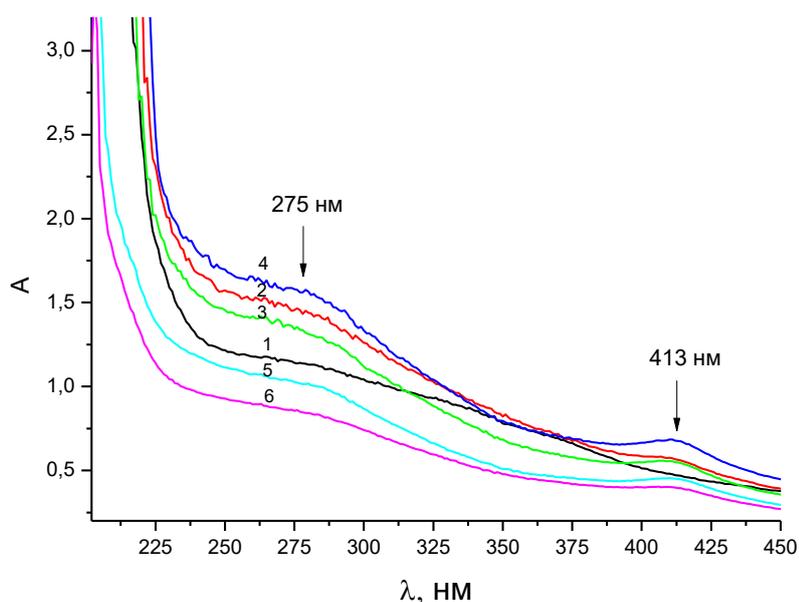


Рис. 4. Электронные спектры поглощения водной системы 0,05 М L-цистеин/AgNO<sub>2</sub> для образцов №1-№6 с различной концентрацией соли через день после приготовления раствора

Например, ранее аналогичные эффекты наблюдались при созревании ЦСР для систем L-Cys/AgNO<sub>3</sub> и L-Cys/CH<sub>3</sub>COOAg, т.е. при формировании структур типа –Ag-S---Ag-S---Ag-S [25-29]. Теоретически, это возможно, так как атомы серы имеют две неподелённые пары электронов, и при образовании цепочки электроны одной из этих пар могли бы обобществляться с вовлечением свободных орбиталей иона серебра. Формирование же пространственной гелевой сетки вероятно связано с объединением агрегатов МС посредством образования межмолекулярных водородных связей между подвижным протоном карбоксильной группы и кислородом гидроксигруппы. Действительно, ранее, в работе [5] была показана такая возможность при формировании гелей в рассматриваемой системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.1325.2014/К), государственного задания "Обеспечение проведения научных исследований" на базе ЦКП Тверского государственного университета и Германо-российского междисциплинарного научного центра G-RISC (Номер проекта С-2015b-1)

### Список литературы

1. Lehn J.-M. // Pure and Appl. Chem. 1978. №50. P.871.
2. Ciferri A., Dekker M. Supramolecular Polymers, New York, 2000.
3. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь: ТвГУ. 2011. С. 269
4. Ghosh D., Mulvee M. T, Damodaran K. // Molecules. 2019. 24(19). P.3472.
5. Vishnevetsky D., Mekhtiev A., Perevozova T., Averkin, D., Ivanova A., Khizhnyak S., Pakhomov P. // Soft Matter. 2020. V16. P.9669.
6. Перезовова Т.В., Овчинников М.М., Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2016. № 2. С. 135.
7. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D, Ovchinnikov M.M., Spiridonova V.M. // Nanotechnologies in Russia. 2010. V5. N3–4, P. 20.
8. Pakhomov P.M., Ovchinnikov M.M., Khizhnyak S.D., Roshcina O.A., Komarov P.V. // Polym. Sci. A. 2011. V.53. P.820.
9. Baranova O.A., Kuz'min N.I., Samsonova T.I., Rebetskaya I.S., Petrova O.P., Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D, Komarov P.V., Ovchinnikov M.M. // Fibre Chemistry. 2011. V.43. P. 90.
10. Никольский Б.П. Справочник химика // 2-е изд., испр.— М.-Л.: Химия, 1966. Т 1.С. 1072
11. Ilyin S. O., Spiridonova V. M., Savel'yeva V. S., Ovchinnikov M. M., Khizhnyak S. D., Frenkin E. I., Pakhomov P. M., Malkin A. Ya., Colloid J., 2011, 73, P. 646.
12. Khizhnyak S. D., Komarov P .V, Ovchinnikov M. M., Zherenkova L. V., Pakhomov P. M., Soft Matter, 2017, 30, P. 5168.
13. [Berova N.](#), [Harada N.](#), [Nakanishi K.](#), [Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry](#), 2017, 3, P. 539-557
14. Dinu R., Miller E., Pilgrim C., Optical Fiber Telecommunications, 2013, 6, P. 175-204
15. Oplände C., Suschek C. V., Int. J. Mol. Sci. 2013, 14, P. 191-204;
16. Jiao L.Z., Dong D.M., Zheng W.G., Wu W.B., Feng H.K., Asian Journal of Chemistry; Vol. 25, No. 4 2013, P. 2273-227
17. Lawson-Wood K., Robertson I., PerkinElmer, Inc.Seer Green, UK, Molecular Spectroscopy, [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)
18. Bouvie J., Bekri M., Mazouni D., International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2008, 6(1), P. 1–19
19. Hess A., Morgenroth E., Master Thesis FS, Zürich, 2015
20. Кнунянц И.Л., Химическая энциклопедия, 1992, Т.3, С. 693
21. Khizhnyak S. D., Komarov P .V., Ovchinnikov M. M., Zherenkova L. V., Pakhomov P. M., Soft Matter, 2017, 30, P. 5168
22. Agnihotri S.,Mukherji S., Mukherji S., [RSC Adv.](#), 2014, 4, 3974-3983
23. Budhiraja N., Sharma A., Dahiya S., Parmar R, International Letters of Chemistry, 19, P. 80-88
24. Desai R., Mankad V., Gupta S.K., Jha P.K., Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2012, 4, P. 30-34

25. Pakhomov P. M., Ovchinnikov M. M., Khizhnyak S. D., Lavrienko M. V., Nierling W., Lechner M. D., Colloid J., 2004, P. 66-65.
26. Ilyin S. O., Spiridonova V. M., Savelyeva V. S., Ovchinnikov M. M., Khizhnyak S. D., Frenkin E. I., Pakhomov P. M., Malkin A. Ya, Colloid J., 2011, 73, P. 646.
27. Adamyan A.N., Vishnevetsky D.V., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M., Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Chemistry, 2020, №7, P.1799
28. Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M., Ovchinnikov M.M. , Adamyan A. N., Patent of Russian Federation № 2016144768, 16.11.2018

Об авторах:

ПОТАПЕНКОВА Татьяна Викторовна – аспирант, кафедра физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [tanya.perevozova05@yandex.ru](mailto:tanya.perevozova05@yandex.ru)

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, зав.лаборатории спектроскопии, кафедра физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [sveta\\_khizhnyak@mail.ru](mailto:sveta_khizhnyak@mail.ru)

ВИШНЕВЕЦКИЙ Дмитрий Викторович – кандидат химических наук, доцент, Тверского государственного университета, e-mail: [rickashet@yandex.ru](mailto:rickashet@yandex.ru)

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, зав.кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [pavel.pakhomov@mail.ru](mailto:pavel.pakhomov@mail.ru)

## **GEL FORMATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF L-CYSTEINE AND SILVER NITRITE**

**T.V. Potapenkova, S.D. Khizhnyak, D.V. Vishnevetsky,  
P.M. Pakhomov**

*Tver State University*

The work investigated the processes of gelation in dilute aqueous solutions based on the simplest amino acid L-cysteine and silver nitrite ( $\text{AgNO}_2$ ). The processes were studied using UV spectroscopy in a wide range of concentrations of L-cysteine and  $\text{AgNO}_2$  in solution from 0.001 to 0.05 M and various ratios of L-cysteine /  $\text{AgNO}_2$  from 1.0 / 0.8 to 1.0 / 1.6. self-organization leading to the formation of a hydrogel. It was found that stable hydrogels containing silver nanoparticles are formed for solutions with a concentration of initial components of 0.05 M.

**Keywords:** *L-cysteine, silver nitrite, self-organization processes, supramolecular hydrogel, silver nanoparticles*