

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НА ПРОЦЕСС САМОСБОРКИ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ L-ЦИСТЕИНА И НИТРАТА СЕРЕБРА

Е.Э. Полякова, В.С. Будяцкий, А.А. Беляков, Е.С. Бурлаков,
Я.В. Андрианова, Д.В. Вишневецкий

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Изучено влияние концентрации и соотношения L-цистеина и нитрата серебра при смешении их водных растворов на процесс формирования золей на их основе. Методами визуального анализа, турбидиметрического титрования и УФ-спектроскопии показано, что при недостатке ионов серебра происходит образование мутных растворов, при избытке - прозрачных золей от бесцветного до зеленовато-желтого оттенка. Методом УФ-спектроскопии обнаружено, что концентрация исходных компонентов 1 мМ является отправной точкой для возможности формирования наночастиц серебра (НЧС). Впервые показано, что образование НЧС имеет место при соотношении компонентов 1:1.

Ключевые слова: *L-цистеин, нитрат серебра, концентрационный диапазон, гидрозоли, наночастицы серебра, комплексы серебра, плазмонный резонанс.*

В настоящее время все больший интерес притягивают исследования закономерностей самосборки систем на основе низкомолекулярных соединений [1]. Особое место среди них занимают компоненты, обладающие биологической активностью [2]. К таким веществам относятся, например, серосодержащие аминокислоты и соли серебра, смешение водных растворов которых при определенной концентрации дисперсной фазы приводит к формированию супрамолекулярных золей и гелей [3], содержащих в своей структуре наночастицы (НЧС) или нанокластеры (НКС) серебра [4]. Вследствие того, что данные композиции обладают различными свойствами [4-9], при этом до конца непонятна структура образующихся частиц, необходим подробный анализ концентрационных диапазонов формирования таких золей и гелей. Ранее было показано, что такие системы образуются в узком интервале концентраций [3,4], однако полностью отсутствует информация при выходе за границы данного интервала.

Целью данной работы было изучение процесса самосборки при смешении водных растворов L-цистеина (ЦИС) и нитрата серебра (AgNO_3) при концентрациях дисперсной фазы ниже исследуемого ранее интервала [3,4] и различных соотношениях исходных компонентов.

В работах [3,4] было выявлено, что при концентрациях исходных смешиваемых компонентов L-цистеина и AgNO_3 в диапазоне концентраций 6 - 60 мМ формируются прозрачные золи и гели от бледно-желтой до бурой окраски. На Рис. 1 показаны образцы при исходных концентрациях аминокислоты и соли серебра от 0,25 до 5 мМ и различных соотношениях исходных компонентов. Визуально видно, что при концентрации 0,25 мМ формируются бесцветные прозрачные растворы. Такое поведение сохраняется вплоть до концентрации 2,5 мМ. При данной концентрации уже можно видеть, что при недостатке ионов серебра в системе наблюдается опалесценция и через некоторое время выпадение осадка, при избытке формируются прозрачные растворы со слегка бледной зеленовато-желтой окраской. При концентрации 5 мМ опалесценция образцов усиливается, при этом и окраска становится более интенсивной. Для получения количественных характеристик наблюдаемых эффектов были использованы методы турбидиметрического титрования и УФ-спектроскопии.



Рис. 1. Фото образцов, полученных при смешении водных растворов L-цистеина и нитрата серебра. Концентрация исходных компонентов: **а** – 0,25 мМ, **б** – 2,5 мМ и **в** – 5 мМ. Соотношение ЦИС/ AgNO_3 : **1** – 2/1, **2** – 1,75/1, **3** – 1,5/1, **4** – 1,25/1, **5** – 1/1, **6** – 1/1,25, **7** – 1/1,5, **8** – 1/1,75, **9** – 1/2.

В таблице 1 приведены значения мутности для систем с фиксированным соотношением исходных компонентов и их разными начальными концентрациями. Видно, что полученные данные хорошо коррелируют с визуальным анализом. Следует отметить, что резкий скачок мутности, более чем на порядок, наблюдается между концентрациями 2,5 и 5 мМ. Вероятно, это связано с образованием нерастворимых комплексных солей при взаимодействии ионов серебра и L-цистеина, для которых в данном диапазоне концентраций можно рассчитать произведение растворимости.

Таблица 1.

Зависимость мутности образцов от концентрации исходных компонентов при их соотношении 1:1. Перед началом измерения все образцы механически встряхивали

С, мМ	5,0	2,5	0,75	0,25
Количество измерений	Мутность (А), NTU			
1	4000±120	353±20,3	111±5,4	43,3±1,6
2	4000±200	352±17,8	112±7,8	43,2±2,3
3	4000±160	351±18,6	110±6,4	43,1±1,5
\bar{A}	4000±160	352±18,9	111±6,5	43,2±1,8

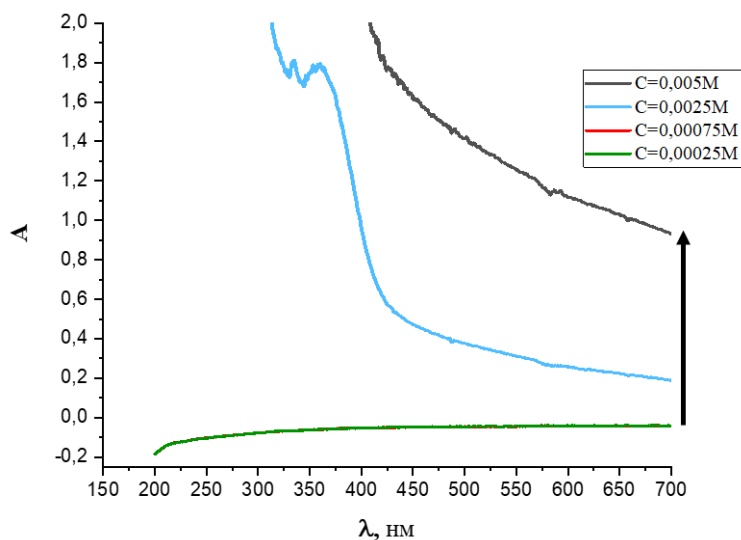


Рис. 2. УФ-спектры образцов при соотношении исходных компонентов 1:1. Перед началом измерения все образцы механически встряхивали

Полученные результаты подтверждаются данными УФ-спектроскопии (Рис. 2), где можно видеть отсутствие характерного рассеяния (>400 нм) для образца с концентрацией исходных компонентов 0,25 мМ, что определяется практически нулевым поглощением, его постепенный рост при увеличении концентрации и резкий скачок поглощения на порядок при переходе от 2,5 к 5 мМ.

На Рис. 3 приведены УФ-спектры исследуемых систем. Видно, что при концентрации исходных компонентов 0,25 мМ в независимости от их соотношения поглощение в области 400 нм не наблюдается. Данная закономерность сохраняется вплоть до концентрации 1 мМ. При данной концентрации можно наблюдать появления слабого поглощения в области 400 нм для образцов с избытком ионов серебра по отношению к аминокислоте. При переходе к концентрации 2,5 мМ поглощение растет, при этом следует отметить, что даже при соотношении компонентов 1:1 наблюдается слабое поглощение в области 400 нм, что наблюдается впервые. Наконец, при концентрации 5 мМ поглощение продолжает расти, даже для образца с соотношением компонентов 1:1. Известно [10], что в области от 380 до 500 нм наблюдается явление локального поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР), характерного для НЧС. Таким образом, можно отметить, что концентрация исходных компонентов 1 мМ является отправной точкой для возможности формирования НЧС. Следует также отметить наличие других полос поглощения в области <400 нм, которые могут быть связаны с формированием L-цистеин/ Ag^+ комплексов [4].

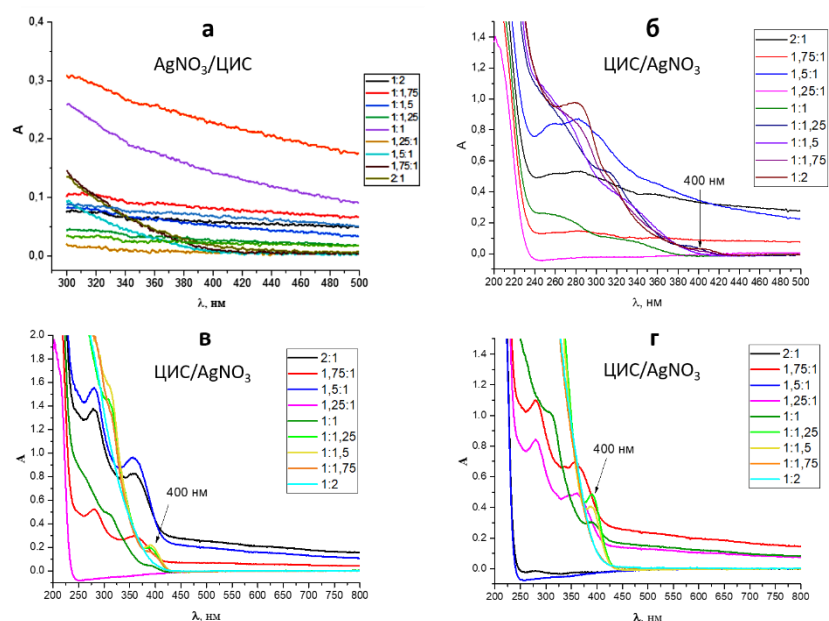


Рис. 3. УФ-спектры образцов при концентрации исходных компонентов: **а** – 0,25 мМ, **б** – 1,0 мМ, **в** – 2,5 мМ, **г** – 5 мМ

Экспериментальная часть

В работе использованы реактивы: L-цистеин 99% («Вектон») и нитрат серебра 99,9% («ДИАМ»). Все растворы готовили на дистиллированной воде. Методика для приготовления ЦСР: готовим по отдельности растворы цистеина (10^{-2} М) и AgNO_3 (10^{-2} М), затем в ёмкость вводим дистиллированную воду в определенном количестве, далее поочерёдно добавляем L-цистеин и нитрат серебра, добиваясь необходимого отношения молярных концентраций цистеина и ионов серебра. В таблице 1 представлены исследуемые образцы ЦСР, концентрация исходных компонентов: 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 2.5 и 5.0 мМ. Полученные растворы оставляли на 7 дней без доступа света.

Таблица 2.

Исследуемые образцы (см. Рис. 1)

№ образца	ЦИС/ AgNO_3
1	2:1
2	1,75:1
3	1,5:1
4	1,25:1
5	1:1
6	1:1,25
7	1:1,5
8	1:1,75
9	1:2

Для анализа полученных зелей использовали следующее оборудование: турбидиметр «2100N IS» (фирмы «НАСН», Германия) в диапазоне от 0 до 4000 NTU - нефелометрическая единица мутности - отношение количества рассеянного под углом 90° света к падающему, кюветы стеклянные на 30 мл. Спектрофотометр «СФ-2000» (фирмы «ОКБ Спектр», Россия) в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм, кюветы

кварцевые с толщиной поглощающего слоя 5 мм. Все измерения осуществляли при комнатной температуре.

Список литературы

1. X. Du, J. Zhou, J. Shi, B. Xu, Chem. Rev., 2015, 115, 13165–13307.
2. B. Xu, H. Yan, Y. Sun, X. Chen, Y. Sun, S. Li, Y. Jing, H. Li, Artif. Cells Nanomed. Biotechnol., 2020, 48, 266-275.
3. S. D. Khizhnyak, P. V. Komarov, M. M. Ovchinnikov, L. V. Zherenkova, P.M. Pakhomov, Soft Matter, 2017, 30, 5168-5185.
4. Vishnevetskii D.V., Averkin D.V., Efimov A.A., Lizunova A.A., Shamova O.V., Vladimirova E.V., Sukhareva M.S., Mekhtiev A.R., Journal of Materials Chemistry B, 2023, 11, 5794-5804.
5. D.V. Vishnevetskii, A.R. Mekhtiev, T.V. Perevozova, A.I. Ivanova, D.V. Averkin, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov, Soft Matter, 2022, 18, 3031-3040.
6. D.V. Vishnevetskii, A.R. Mekhtiev, T.V. Perevozova, D.V. Averkin, A.I. Ivanova, S.D. Khizhnyak and P.M. Pakhomov, Soft Matter, 2020, 16, 9669-9673.
7. D.V. Vishnevetskii, A.I. Ivanova, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov, Fibre Chemistry, 2021, 53, 5-10.
8. D.I. Belenkii, D.V. Averkin, D.V. Vishnevetskii, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov, Measurement Techniques, 2021, 64, 328-332.
9. D.V. Vishnevetskii, D.V. Averkin, A.A. Efimov, A.A. Lizunova, A.I. Ivanova, P.M. Pakhomov, E. Ruehl, Soft Matter, 2021, 17, 10416-10420.
10. K.-C. Lee, S.-J. Lin, C.-H. Lin, C.-S. Tsai, Y.-J. Lu, Surface and Coatings Technology, 2008, 202, 5339-5342.

Об авторах:

ПОЛЯКОВА Елизавета Эдуардовна – студентка 3 курса кафедры физической химии химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: elizabeth03pol@gmail.com

БУДЯЦКИЙ Вадим Сергеевич – студент 5 курса кафедры физической химии химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: budackijvadim@gmail.com

БЕЛЯКОВ Александр Андреевич – студент 4 курса кафедры физической химии химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: tealoverwhite@yandex.ru

БУРЛАКОВ Егор Сергеевич – студент 4 курса кафедры физической химии химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: egor6427@gmail.com

АНДРИАНОВА Яна Вячеславовна – ассистент, ведущий инженер кафедры физической химии, химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: nuri-chan-87@mail.ru

ВИШНЕВЕЦКИЙ Дмитрий Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: rickashet@yandex.ru

**THE EFFECT OF THE DISPERSED PHASE
CONCENTRATION ON THE PROCESS OF SELF-
ASSEMBLY OF SYSTEMS BASED ON L-CYSTEINE AND
SILVER NITRATE**

**E.E. Polyakova, V.S. Budyatskii, A.A. Belyakov, E.S. Burlakov,
Y.V. Andrianova, D.V. Vishnevetskii**

Tver State University, Tver

The influence of the concentration and ratio of L-cysteine and silver nitrate at mixing their aqueous solutions the formation of sols based on them has been studied. The turbidimetric titration and UV-spectroscopy have shown that, turbid solutions are formed at a lack of silver ions, at an excess - transparent sols from colorless to greenish-yellow. It was revealed by UV-spectroscopy that the concentration of the initial components of 1 mM is the starting point for the possibility of the formation of silver nanoparticles (AgNPs). It was shown for the first time that the formation of AgNPs takes place at a ratio of components of 1:1.

Keywords: *L-cysteine, silver nitrate, concentration range, hydrosols, silver nanoparticles, silver complexes, plasmon resonance.*

Дата поступления в редакцию: 01.09.2023.

Дата принятия в печать: 18.09.2023.