

УДК 577.1:543.422.27

О ПРОЦЕССЕ САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНЫХ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНЫХ РАСТВОРАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

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

Тверской государственной университет

Синтезированы гидрогели на основе низкоконцентрированных водных растворов L-цистеина и нитрата серебра под воздействием электролитов (хлориды металлов), являющихся инициаторами гелеобразования. Исследован процесс самоорганизации в рассматриваемых системах под воздействием различных солей металлов путем измерения электропроводности данной системы в процессе структурирования и формирования пространственной гель-сетки.

***Ключевые слова:** низкоконцентрированные растворы, L-цистеин, нитрат серебра, хлориды металлов, процесс самоорганизации, супрамолекулярные гидрогели, электропроводность.*

В настоящее время в приоритетном направлении науки и техники «Нанотехнологии и наноматериалы» важное место уделяется разработке и исследованию свойств «наноразмерных» молекулярных и супрамолекулярных систем, состоящих из молекул, связанных в единую систему относительно слабыми межмолекулярными взаимодействиями [1]. Важной конкретной задачей, решаемой в данном направлении, является исследование процесса самосборки супрамолекулярных систем. Одной из таких систем является сравнительно недавно открытая и исследуемая нами система на основе водных растворов аминокислоты L-цистеина, нитрата серебра и электролита – инициатора гелеобразования [2]. Полученный гидрогель обладает пространственной супрамолекулярной сеткой и является тиксотропной системой. Повышенный интерес к таким гидрогелям обусловлен тем, что они включают в себя биоактивные вещества с низким содержанием дисперсной фазы (~0.01 %). В качестве инициаторов гелеобразования при этом могут использоваться хлориды, сульфаты, молибдаты, вольфраматы и другие соли металлов [2–4]. Поскольку цистеинсеребряный раствор (ЦСР) и гидрогели на его основе состоят из веществ, диссоциирующих в воде на ионы, то данная система является электролитом. При процессах самоорганизации в ЦСР должна происходить координация ионов, их взаимодействие между собой и перемещение с образованием пространственной гель-сетки. Явление гелеобразования свойственно не только ЦСР, но также N-ацетил-L-цистеину [4] или аденину [5]. L-цистеин по тиольной группе в водном растворе хорошо взаимодействует с наночастицами серебра и золота

[6; 7], что открывает дополнительные возможности для построения супрамолекулярных систем сложной архитектуры. Поскольку перечисленные соединения могут быть использованы для создания лекарственных препаратов и их адресной доставки [2; 7], исследования в данном направлении важны в практическом плане. Благодаря этим свойствам синтезируемые гидрогели могут стать перспективной матрицей для разработки новых фармацевтических препаратов.

Цель данной работы состоит в изучении процессов самоорганизации и гелеобразования в ЦСР под воздействием хлоридов металлов путем измерения электропроводности в системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался нитрат серебра марки «чда» и L-цистеин марки «ч» «Across», хлориды металлов: Na^+ , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} . ЦСР готовили из низкоконцентрированных водных растворов нитрата серебра и L-цистеина. Водные растворы исходных компонентов при их определенном молярном соотношении ($\text{Cys}/\text{AgNO}_3 = 1.00/1.27$) и концентрации (0.03 М) смешивали. В этом случае образуется меркапид серебра (МС), раствор мутнеет и, как правило, выпадает осадок. При незначительном избытке ионов серебра над содержанием L-цистеина (1.25–1.27) МС в осадок не выпадал [2], а раствор, находящийся в темном месте, при комнатной температуре в течение 3–8 часов приобретал слегка желтоватую окраску и становился прозрачным (так называемый процесс созревания ЦСР). При созревании ЦСР происходило формирование супрамолекулярных олигомерных цепей и фрактальных кластеров из молекул МС [2; 8]. После завершения стадии созревания для инициирования процесса гелеобразования в ЦСР добавляли электролит (водный раствор хлорида металла) в концентрации от $1.99 \cdot 10^{-5}$ до $2.37 \cdot 10^{-5}$ моль/л [2; 9]. Вязкость раствора со временем возрастала, и он превращался в прозрачный гель, обладающий тиксотропными свойствами. Вязкость растворов и гелей оценивали на вибрационном лепестковом вискозиметре «SV-10», (фирмы A&D Company, Япония), в котором вибрация сенсорных пластин осуществлялась с частотой 30 Гц и постоянной амплитудой около 1 мм. Измерение вязкости растворов и гелей проводилось при температуре 20 °С. Исследуемые гели были приготовлены в специальных лабораторных чашках, которые устанавливались на сенсорное устройство [9].

Исследование электропроводности получаемых растворов и гидрогелей проводили на кондуктометре «Seven Go PRO SG7» фирмы «Mettler Toledo». Измерения проводили при помощи электрода «InLab 737 SG IP67» в ёмкости на 10 мл. Данный электрод предназначен для измерений в диапазоне от 0.01 до 1000 мСм/см. Исследовали процесс созревания ЦСР и гелеобразования в результате добавления электролита в определенных концентрациях. Известно, что электропроводность

определяет количество ионов, свободно передвигающихся в растворе. Проводники всегда содержат свободные электроны и ионы. Электропроводность многих проводников (металлы, полупроводники, плазма) обусловлена наличием в них свободных электронов (в плазме определенный вклад в электропроводность вносят ионы, а в полупроводниках – дырки). Электролитам свойственна ионная электропроводность. При наложении разности потенциалов к раствору ионы, находившиеся в непрерывном хаотическом тепловом движении, приобретают направленное движение от одного полюса к другому: катионы и анионы движутся в противоположных направлениях – возникает электрический ток. Количественной характеристикой электропроводности растворов электролитов является *удельная электропроводность* χ :

$$\chi = \frac{1}{\rho}, [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}],$$

где ρ – удельное сопротивление. Удельное сопротивление, в свою очередь, находится по формуле: $\rho = R \cdot \frac{S}{l}$,

где R – общее сопротивление проводника, Ом; l – длина проводника, [м] и S – поперечное сечение проводника, [м²].

Удельная электропроводность зависит от концентрации электролита, вязкости и диэлектрической проницаемости растворителя, температуры, скорости движения ионов, которая определяется величиной заряда иона и его радиуса с учетом гидратной оболочки. При увеличении концентрации электролита удельная электропроводность сначала увеличивается, а затем уменьшается. Такая зависимость характерна как для сильных, так и для слабых электролитов. В случае слабых электролитов падение удельной электропроводности в области высоких концентраций объясняют уменьшением степени диссоциации, а в случае сильных – электростатическим взаимодействием между ионами в растворе [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе ранее проведенных исследований установлено, что анализируемая система (ЦСР + электролит) имеет тиксотропную природу и при механическом воздействии на нее гидрогель может разрушаться, а затем, находясь в покое, макромолекулы меркаптида серебра снова координируются между собой, образуя пространственную гель-сетку [2; 9]. Эта способность зависит от концентрации вводимого в ЦСР электролита.

Анализ вязкости гидрогелей, полученных введением в ЦСР различных хлоридов металлов, показал, что для каждого электролита существует свой концентрационный диапазон, в котором данный электролит приводит к наибольшему значению прочности геля, оцениваемой по пятибалльной шкале [2; 9]. Большинство рассмотренных хлоридов ме-

таллов приводило к образованию наиболее прочных гелей (5 баллов) в интервале концентраций от 2.5 до 4.4 мМ. Исключением являлся CuCl_2 , для которого уже при концентрации соли в воде (0.7 мМ) образуется прочный гель. Исследуемые хлориды металлов по эффективности гелеобразования можно расположить в ряд: $\text{Cu} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Al}$.

Поскольку ЦСР и гидрогели на его основе являются водными растворами электролитов, представляет интерес изучение процессов самоорганизации в ЦСР, вплоть до образования пространственной геле-сетки, с помощью измерения электропроводности такой системы.

Рис. 1 характеризует изменение электропроводности ЦСР в процессе его созревания. Началом измерения является момент смешения исходных водных растворов L-цистеина и нитрата серебра. Из рис. 1 видно, что при смешении в начальный момент времени значение удельной электропроводности равно $\sim 1235 \mu\text{См}/\text{см}$. Раствор в этот момент был мутным. В дальнейшем в процессе созревания ЦСР наблюдалось уменьшение удельной электропроводности, особенно быстрое в течение первых двух часов. Раствор при этом становился прозрачным. В течение

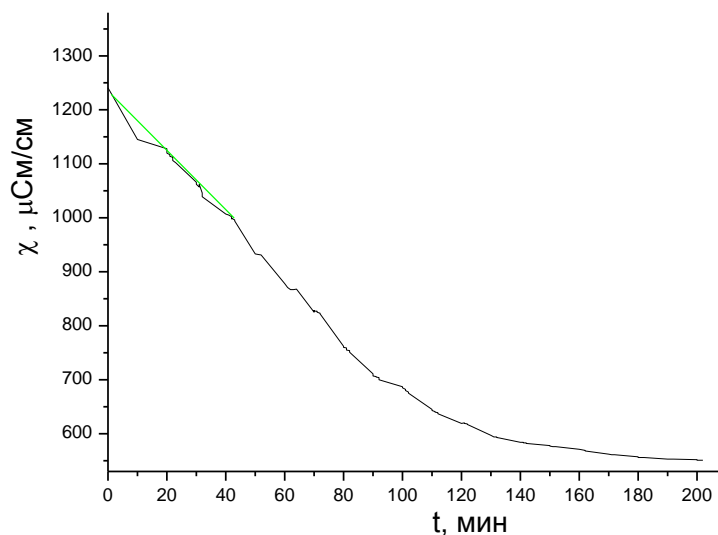


Рис. 1. Изменение удельной электропроводности ЦСР в процессе его созревания при комнатных условиях, $C_{\text{ЦСР}}=0.03 \text{ М}$, $C_{\text{Cys}}=3 \cdot 10^{-3} \text{ мМ}$, $C_{\text{AgNO}_3}=3.75 \cdot 10^{-3} \text{ мМ}$

последующего одного часа удельная электропроводность достигала значение $553 \mu\text{См}/\text{см}$ и дальше практически не изменялась. Таким образом, в соответствии с работой [2] можно считать, что в течение 2–3 час происходит полное созревание ЦСР, а на молекулярном уровне образуются супрамолекулярные цепочки из молекул МС.

После созревания ЦСР в него вводят инициатор гелеобразования. В данной работе в качестве такового использовались хлориды металлов.

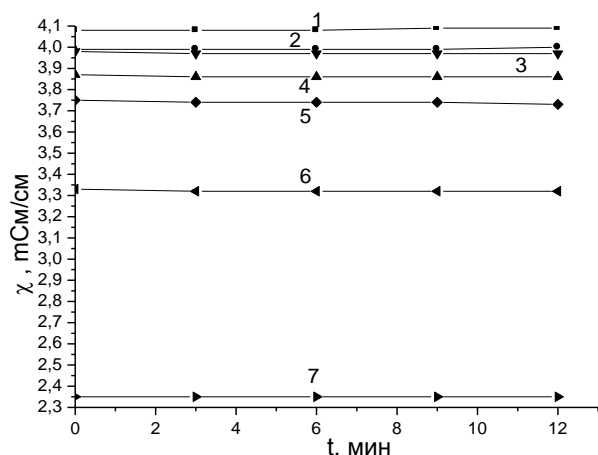


Рис. 2. Изменение удельной электропроводности во времени для растворов электролитов при комнатных условиях: CoCl_2 (1), NiCl_2 (2), MnCl_2 (3), MgCl_2 (4), ZnCl_2 (5), CuCl_2 (6) и NaCl (7), $C=0.02 \text{ M}$

электропроводности в ЦСР ($0.6\text{--}1.2 \text{ мСм/см}$).

На примере двух электролитов (CuCl_2 и MgCl_2) был проведен более детальный эксперимент по определению электропроводности при постепенном увеличении концентрации электролита (рис. 3). Эксперимент проводили при последовательном добавлении к 5 мл воды по 0.005 мл электролита. После добавления порции электролита выжидали 20 мин и измеряли значение удельной электропроводности. Установлено, что с ростом концентрации электролита в обоих случаях происходит увеличение электропроводности системы. При этом во времени показания удельной электропроводности сохраняли свои значения.

Построенные зависимости удельной электропроводности от концентрации электролита в воде в обоих случаях демонстрируют линейную зависимость (рис. 4). Логично предположить, что чем выше концентрация зарядов в системе, тем выше ее электропроводность, что и наблюдается в эксперименте. Поскольку, помимо величины заряда и концентрации на электропроводность могут влиять и другие факторы (например, размер заряда или диэлектрическая проницаемость среды), то при сохранении линейности в количественном отношении эти зависимости несколько отличаются (рис. 4).

Представляло интерес выяснить и сопоставить с ЦСР электропроводность водных растворов различных хлоридов металлов. Рис. 2. характеризует изменение удельной электропроводности во времени при введении в ЦСР различных электролитов. Видим, что удельная электропроводность во времени для всех электролитов практически не изменяется и варьируется в диапазоне $2.3\text{--}4.1 \text{ мСм/см}$, что существенно выше электро-

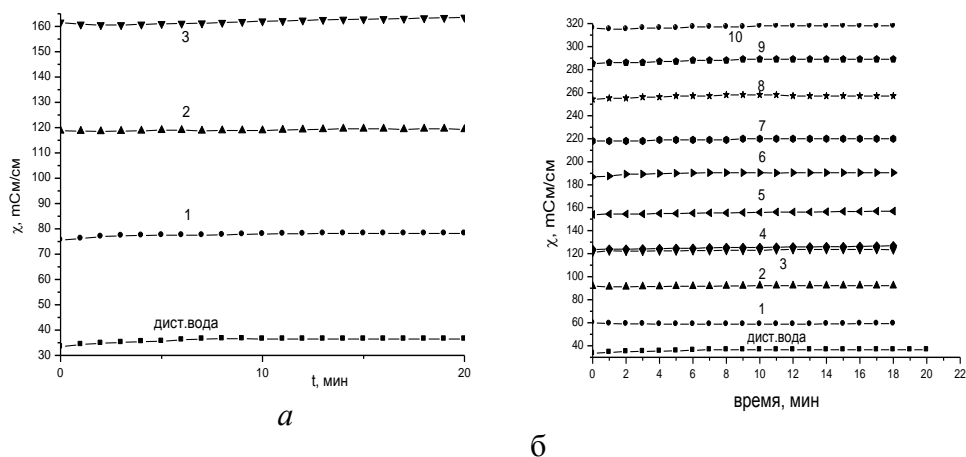


Рис. 3. Изменение удельной электропроводности электролита $MgCl_2$ (а) и $CuCl_2$ (б) во времени при комнатных условиях и разных концентрациях электролита: а) 1 – $1,99 \cdot 10^{-5}$, 2 – $3,99 \cdot 10^{-5}$ и 3 – $5,98 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б) 1 – $1,99 \cdot 10^{-5}$, 2 – $3,99 \cdot 10^{-5}$, 3 – $5,98 \cdot 10^{-5}$, 4 – $7,97 \cdot 10^{-5}$, 5 – $9,95 \cdot 10^{-5}$, 6 – $11,93 \cdot 10^{-5}$, 7 – $13,9 \cdot 10^{-5}$, 8 – $15,87 \cdot 10^{-5}$, 9 – $19,8 \cdot 10^{-5}$ и 10 – $21,76 \cdot 10^{-5}$ моль/л

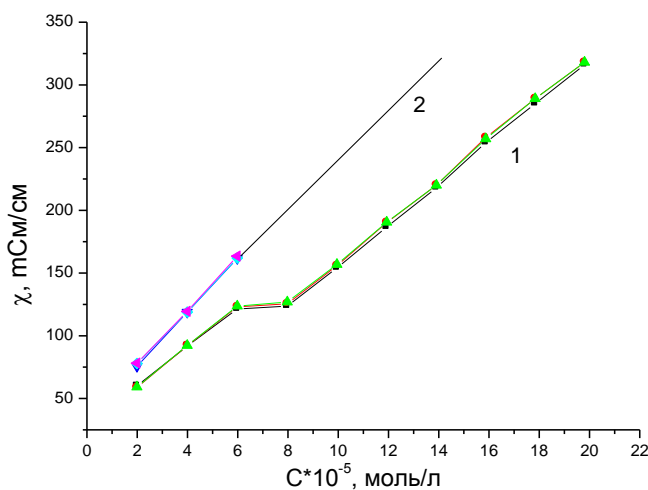


Рис. 4. Изменение удельной электропроводности электролита с ростом его концентрации при комнатных условиях: $CuCl_2$ (1) и $MgCl_2$ (2)

Таким образом, экспериментально доказано, что с увеличением концентрации электролита в воде наблюдается линейный рост значения удельной электропроводности в результате увеличения количества свободных диссоциированных ионов в исследуемом постоянном объеме образца.

Однако при добавлении электролита в таких же концентрациях не в воду, а в ЦСР наблюдается иная картина. Рис. 5 характеризует изменение удельной электропроводности созревшего ЦСР во времени при добавлении в него электролита CuCl_2 разной концентрации. Оказа-

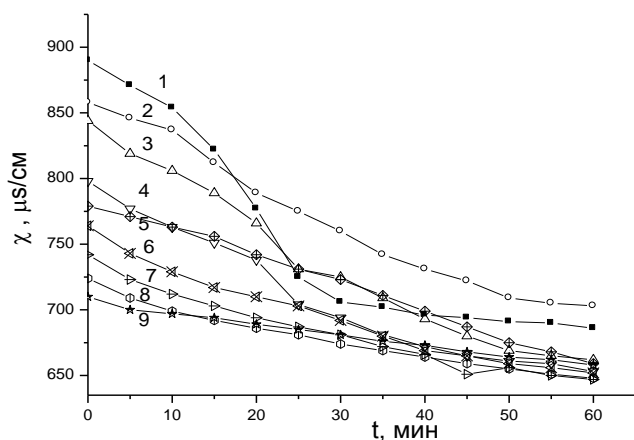


Рис. 5. Изменение удельной электропроводности в созревшем ЦСР во времени при комнатных условиях и добавлении CuCl_2 в концентрации: $1.99 \cdot 10^{-5}$ (1), $3.99 \cdot 10^{-5}$ (2), $5.98 \cdot 10^{-5}$ (3), $7.97 \cdot 10^{-5}$ (4), $9.95 \cdot 10^{-5}$ (5), $11.93 \cdot 10^{-5}$ (6), $13.9 \cdot 10^{-5}$ (7), $15.87 \cdot 10^{-5}$ (8) и $19.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л (9)

лось, что во всех случаях при добавлении электролита удельная электропроводность во времени уменьшается. Следует отметить, что созревший ЦСР имел $\chi=551 \mu\text{S}/\text{cm}$. После введения в ЦСР CuCl_2 концентрацией $C=1.99 \cdot 10^{-5}$ моль/л удельная электропроводность системы резко возросла до значения $890 \mu\text{S}/\text{cm}$. Далее в течение одного часа величина электропроводности уменьшилась до $686 \mu\text{S}/\text{cm}$ (рис. 5, кривая 1). После этого в систему добавили еще CuCl_2 ($C=3.99 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и слегка перемешали. В результате значение электропроводности в конце вторичных испытаний было выше конечного значения при первичных измерениях, но меньше значения для начала измерений. Дальнейшее добавление электролита также увеличивало начальное значение удельной электропроводности системы, но с каждым последующим добавлением электролита все в меньшей степени (рис. 5, кривые 3–9). Такое изменение удельной электропроводности во времени при добавлении электролита можно объяснить на основе полученных ранее данных [2] следующим образом. При малых добавках электролита в системе образуется пространственная сетка, так как супрамолекулярные цепи из молекул меркаптида серебра оказываются связанными между собой диссоциированными ионами электролита. Это ведет к существенному снижению электропроводности. Однако пространственная сетка слабая, и при механическом перемешивании системы сетка частично разрушается, а ионы высвобождаются и принимают участие в электрическом токе. Добавочное введение электролита приводит к еще большему числу ионов, участвующих в электрическом токе (рис. 5, кривая 2). С каждым последующим введением электролита ионов становится больше, но они участвуют в формировании все более прочной пространственной гелевой сетки и не участвуют в электрическом токе (рис. 5, кривые 3–9).

Полученные данные по изменению электропроводности хорошо согласуются с результатами, полученными вискозиметрическим методом. С помощью этого метода изучали изменение вязкости созревшего ЦСР с течением времени при добавлении в него электролита (рис. 6). Из приведенных данных видно, что величина вязкости ЦСР при введении электролита CuCl_2 или MgCl_2 сначала слабо изменяется.

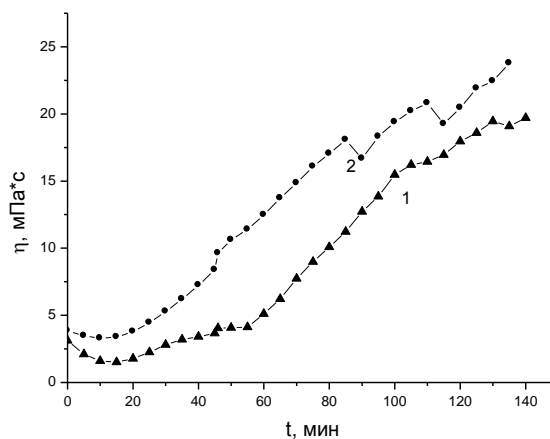


Рис. 6. Изменение вязкости созревшего ЦСР во времени при комнатных условиях и добавлении электролита: CuCl_2 (1) и MgCl_2 (2) Концентрация вводимых электролитов составляла 0.02 М, C_{AgNO_3} и $C_{\text{Cys}}=0.03$ М

Через 15 мин испытаний значение вязкости начинает плавно нарастать, а через два часа достигает величины (20–24) мПа·с. Как следует из вышеприведённых данных (рис. 5 и 6), увеличение вязкости исследуемой системы сопровождается уменьшением удельной электропроводности, что в свою очередь объясняется формированием пространственной геле-сетки в созревшем ЦСР.

Таким образом, полученные данные о поведении удельной электропроводности в процессе созревания ЦСР и его гелеобразования при добавлении электролита хорошо согласуются с ранее полученными данными по процессам самоорганизации, приводящим к гелеобразованию ЦСР [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки РФ 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 программы У.М.Н.И.К. (государственный контракт №5334ГУ1/2014 от 24.03.15).

Список литературы

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск, 1998. 334 с.
2. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь, 2011. 272 с.
3. Андрианова Я.В., Золотухина С.Ю., Перезовова Т.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2014. Вып. 20. С. 120–127.
4. Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // Журн. структурной химии. 2014. Т. 55, № 1. С. 173–177.
5. Pradip Kumar Sukul, Sudip Malik // Soft Matter. 2011. № 7. P. 4234.
6. Лосева О.В., Родина Т.А., Смоленцев А.И., Иванов А.В. // Журн. структурной химии. 2014. Т. 55. № 5. С. 947.
7. Baranova O.A., Khizhnyak S.D., and Pakhomov P.M. // Russ. J. Structural Chem. 2014. V. 55. № 1. P. 169–174.
8. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Lavrienko M.V., Ovchinnikov M.M., Nierling W., Lechner M.D. // Colloid Journal. 2004. V. 66. № 1. P. 65–70.
9. Андрианова Я.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ, Серия: «Химия». 2014. № 4. С. 96–103.
10. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. 2-е изд. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1993. 336 с.

ABOUT THE SELF-ORGANIZING PROCESSES IN AQUEOUS CYSTEINE-SILVER SOLUTIONS UNDER INFLUENCE METAL CHLORIDES

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

Tver State University

Hydrogels are synthesized based on dilute aqueous solutions of L-cysteine by reacting silver nitrate electrolyte (metal chlorides), being initiators of gelation. Investigated the process of self-organization in the systems under the influence of different metal salts by measuring the conductivity of the system in the process of structuring and formation of gel network.

Keywords: *dilute solutions, L-cysteine, silver nitrate, chlorides of metals, the process of self-organization, supramolecular hydrogels conductivity.*

Об авторах:

АНДРИАНОВА Яна Вячеславовна – аспирантка 3 года обучения химико-технологического факультета, техник 1 кат. кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: nuri-chan-87@mail.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией спектроскопии ЦКП ТвГУ, e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии ТвГУ, e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

