

УДК 544.77.051

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ МЕРКАПТИДА СЕРЕБРА

М.Д. Малышев<sup>1</sup>, П.В. Комаров<sup>1,2</sup>, С.Д. Хижняк<sup>1</sup>, П.М. Пахомов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тверской Государственный Университет

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

В рамках метода молекулярных орбиталей ZINDO/1 изучены особенности взаимодействия молекул меркаптида серебра и формирования кластеров на их основе.

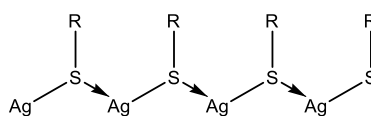
**Ключевые слова:** меркаптимид серебра, супрамолекулярные системы, компьютерное моделирование.

Водные растворы цистеина и нитрата серебра (ЦСР) относятся к достаточно интересным системам, поскольку демонстрируют способность к гелеобразованию при весьма малом содержании компонентов ~1% [1; 2]. В силу своей простоты эти системы интересны с точки зрения понимания общих принципов, отвечающих за процессы самосборки молекулярных систем. К настоящему времени нами было выполнено достаточно всестороннее исследование гелеобразования в ЦСР с использованием различных экспериментальных и теоретических методов [1–9]. В ходе исследований были выделены основные причины формирования гель-сетки в этой системе, тем не менее ряд вопросов требует дополнительного изучения.

Согласно установленному механизму гелеобразования [2; 6; 7], при сливании растворов L-цистеина и нитрата серебра образуются молекулы меркаптида серебра (МС), далее при созревании ЦСР в нем формируются кластеры из меркаптида серебра, обладающие положительным зарядом [8]. Образующийся раствор является стабильным и способен храниться в течение длительного времени. Гелеобразование происходит при введении в раствор низкомолекулярных солей. В результате этого нарушается электростатическая стабилизация системы и становится возможным формирование волокон гель сетки в результате формирования перекрёстных водородных связей между кластерами МС. Таким образом, кластеры МС представляют собой супрамолекулярные мономеры. Это предположение было проверено нами в ходе молекулярно-динамического (МД) моделирования [6; 7]. При этом в МД модель была введена явная возможность формирования связей Ag-S-R (R=CH<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>C(O)O), не предусмотренная в существующих атомно-валентно-силовых полях. Подготовленные волокна гель-сетки, образованные из кластеров МС, за счет взаимодействия между

карбоксильными и аминогруппами не разрушались на достигнутых временах моделирования [6]. При этом в результате самосборки цвиттерионов МС формировались кластеры с ассиметричным строением. Заметим, что наличие асимметрии в строении кластеров по характеру расположения функциональных групп является необходимым условием формирования нитеобразных агрегатов.

Также гипотеза о построении гель–сетки на основе кластеров МС была проверена в рамках крупнозернистой модели [9], в которой наблюдалось формирование и распад волокон гель-сетки из кластеров МС в узком диапазоне концентрации соли-инициатора так же, как это наблюдается в эксперименте. Используемая при этом модель нанокластеров МС строилась из предположения, что главную роль в их формировании играет взаимодействие между атомами серы и серебра по схеме, изображенной на рис. 1.



Р и с . 1. Схема формирования полимерных структур на основе меркаптида серебра ( $R = \text{CH}_2\text{CHNH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ ) [8,10,11]

Однако в случае применения методов крупнозернистого моделирования, в которых межчастичные взаимодействия описываются центральными потенциалами, в ячейке моделирования возникают только сферические кластеры из МС. Это исключает образование волокон гель-сетки по схеме одномерного роста. Несмотря на этот недостаток, созданная в [9] мезоскопическая модель, позволяет фиксировать переход системы в гелеобразное состояние с помощью вычисления структурного фактора, в котором наблюдается формирование нескольких максимумов в узком диапазоне концентрации соли инициатора.

Как было проиллюстрировано в [12], основным фактором одномерного роста нитеобразных агрегатов является асимметрия в их строении. Тем не менее нет точного представления об устройстве кластеров МС, также отсутствует информация о механизме взаимодействия молекул меркаптида серебра и их взаимодействии с ионами металлов. Последнее также является важным для понимания механизмов нарушения стабилизации ЦСР при введении соли-инициатора гелеобразования. В данной работе мы рассмотрели два вопроса: формирование наиболее выгодных конфигураций из нескольких молекул МС и особенности взаимодействия двух молекул МС. Все энергетические и структурные характеристики систем из молекул МС рассчитывались в рамках полуэмпирического метода молекулярных орбиталей ZINDO/1 [13], который входит в состав

программного пакета Nurgchem 8 [14]. Данный метод является одним из немногих методов квантовой химии, которые позволяют производить расчеты с соединениями, содержащими переходные металлы.

В качестве первого этапа исследования была рассмотрена задача о взаимодействии двух молекул МС в вакууме. Её главной целью был анализ потенциальной энергии системы при образовании агрегатов из двух молекул МС при различной взаимной ориентации. Исходная конформация одиночной молекулы МС была выбрана в результате построения наиболее энергетически выгодной конформации в результате минимизации энергии молекулы  $E_0 = 3345$  ккал/моль.

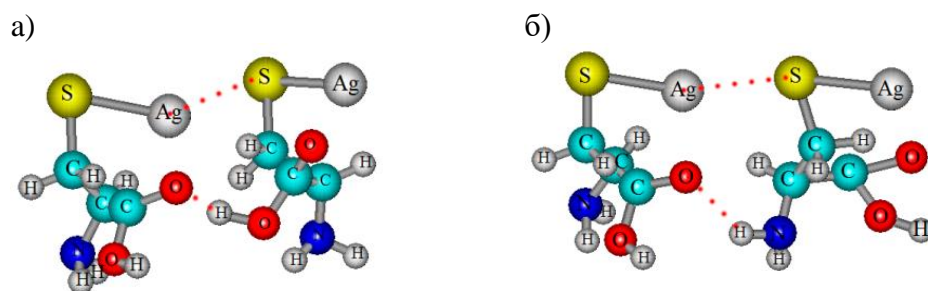


Рис. 2. Наиболее выгодные конформации димеров МС в вакууме, обусловленные взаимодействием различных функциональных групп: а) Ag-S и C(O)OH-C(O)OH; б) Ag-S и C(O)OH-NH<sub>2</sub>

Таблица 1

Энергетическая выгода образования димера МС.

	1	2	3	4
1	+	-	-	+
2		-	0	+
3			+	+
4				+

Конфигурации димеров задаются парами взаимодействующих функциональных групп  $ij$ , которые имеют следующие номера: 1 – Ag-S; 2 – NH<sub>2</sub>; 3 – C(O)OH; 4 – NH<sub>2</sub>+C(O)OH. Между функциональными группами в стартовых конфигурациях вводятся ионы серебра. Символы в таблице имеют следующие значения: «+» когда  $dE < 0$ , «-» если  $dE > 0$ .

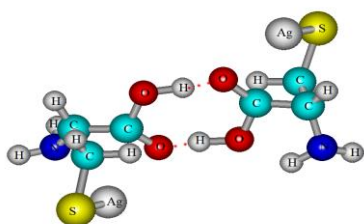


Рис. 3. Пример конфигурации димера МС, образованного за счет перекрестных связей карбоксильных групп

Таблица 2

## Энергетическая выгода образования димера МС

	1	2	3	4
1	-	-	-	-
2		-	-	-
3			+	+
4				+

Конфигурации димеров задаются парами взаимодействующих функциональных групп  $ij$ , которые имеют следующие номера: 1 – Ag-S; 2 – NH<sub>2</sub>; 3 – C(O)OH; 4 – NH<sub>2</sub>+C(O)OH. Между функциональными группами в стартовых конфигурациях вводятся ионы серебра. Символы в таблице имеют следующие значения: «+» когда  $dE < 0$ , «-» если  $dE > 0$ , «0» –  $dE \sim 0$ .

В качестве первой задачи было рассмотрено взаимодействие двух молекул МС, ориентированных друг относительно друга таким образом, что взаимодействие реализуется посредством определенных функциональных групп.

Это предполагает, что в исходной конфигурации молекулы МС были ориентированы таким образом, что расстояние между определенными группами являются минимальными. Далее производилась минимизация энергии построенной конфигурации и вычислялась энергия системы  $E_{ij}$ , где индексы отвечают следующим функциональным группам: 1 – Ag-S; 2 – NH<sub>2</sub>; 3 – C(O)OH; 4 – NH<sub>2</sub>+C(O)OH. Последний случай отвечает паре функциональных групп: карбоксильной и аминогруппе. В результате была вычислена энергетическая разница  $dE = |E_{ij}| - 2|E_0|$  между финальной конфигурацией системы и исходной. В каждом случае было построено 30 независимых начальных состояний. Результаты были собраны в виде табл. 1. Если формируемая конфигурация является энергетически выгодной, то  $dE > 0$ . Это обозначено в табл. 1 знаком «+», когда  $dE < 0$  или  $dE \sim 0$  используются обозначения «-» и «0» соответственно. Как следует из таблицы, энергетически выгодным является формирование димеров при участии следующих пар функциональных групп 1–1, 3–3, 1–4, 1–2, 1–3, 1–4.

Также рассматривалась задача формирования димеров из МС при участии ионов серебра. При формировании стартовой конфигурации между двумя функциональными группами внедрялся ион серебра. Общий заряд системы в этом случае был +1. Полученные результаты собраны в табл. 2. Как видно, выигрыш во взаимодействии двух молекул происходит при координации иона серебра между карбоксильными группами 3–3, 3–4 и 4–4. Полученные результаты в

целом подтверждают возможность формирования кластеров из МС и ионов серебра, представленных в работе [11].

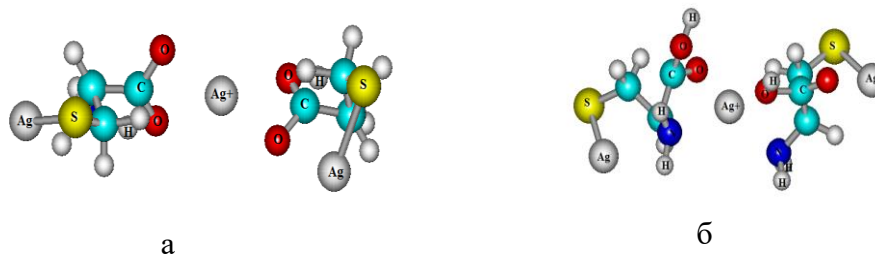
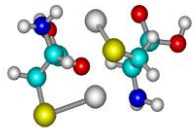
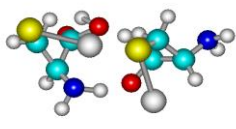
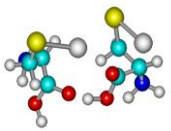
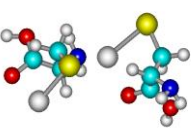
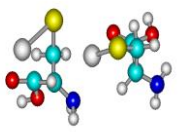


Рис. 4. Примеры наиболее энергетически выгодных конфигураций координации молекул МС ионом серебра: а – координация посредством С(О)ОН групп; б – С(О)ОН и NH<sub>2</sub> групп

Таблица 3

Примеры димеров МС с наибольшей энергией связи

Геометрические конфигурации кластеров МС	$E_{уд}$ (2) ккал/моль	Геометрические конфигурации кластеров МС	$E_{уд}$ (2) ккал/моль
 1	111.50	 4	90.38
 2	72.49	 5	69.75
 3	68.19	Соответствие химических элементов и их визуального представления показано на рис. 2–4.	

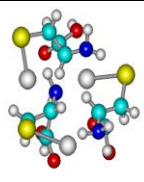
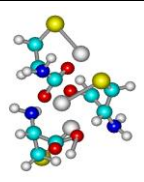
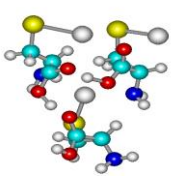
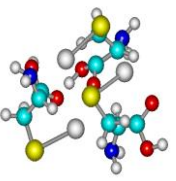
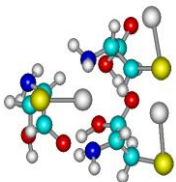
Формирование кластеров из МС было выполнено посредством пошагового формирования димеров, тримеров и тетрамеров. Все расчеты были выполнены в условиях вакуума. Добавление новой молекулы производилось для 30 случайных начальных состояний. Далее производился поиск оптимальной геометрии системы посредством минимизации полной энергии. Отбор наиболее

энергетически выходных конфигураций производился на основе вычисления удельной энергии связи  $E_{уд}(n) = |(E(n) - nE_0)|/n$ , где  $n = 1 \div 4$ .

Как видно из табл. 3, наибольшей энергией связи обладает димер, образованный за счет связей между функциональными группами (AgS) и (NH<sub>2</sub>). Добавление третьей молекулы к полученным димерам (см. табл. 4) приводит к формированию кластеров, среди которых наибольшей энергией связи обладают те, которые образованы за счет взаимодействия между группами AgS, NH<sub>3</sub> и C(O)OH. При этом цепочки молекул, образованных за счет связей между группами AgS–AgS и C(O)OH–C(O)OH, не обладают наибольшей энергией связи. Хотя в [5] было показано, что при таком перекрестном взаимодействии формируются супрамолекулярные агрегаты. Полученные результаты свидетельствуют, что такие агрегаты не могут быть основной формой существования кластеров из МС. Среди тетрамеров наибольшей энергией связи обладают кластеры, сформированные за счет перекрёстных связей между различными функциональными группами. При этом часть функциональных групп на поверхности остается свободной, а их расположение – ассиметрично.

Таблица 4

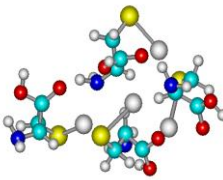
Примеры тримеров МС с наибольшей энергией связи.

Геометрические конфигурации кластеров МС	$E_{уд}(3)$ ккал/моль	Геометрические конфигурации кластеров МС	$E_{уд}(3)$ ккал/моль
 1	138.37	 2	181.59
 3	123.52	 4	145.25
 5	127.73	Соответствие химических элементов и их визуального представления показано на рис. 2-4.	

Таким образом, выполненные расчеты свидетельствуют о том, что перекрестное связывание молекул МС может происходить за счет различных пар функциональных групп. При этом формирование полимероподобных цепей, показанных на рис. 1, не является наиболее энергетически выгодным способом межмолекулярного связывания. Также в расчетах показано, что кластеры МС имеют ассиметричное строение, что может быть благоприятным для дальнейшего формирования супрамолекулярных агрегатов (гель-сетки) фрактальной структуры.

Т а б л и ц а 5

Примеры тетрамеров МС с наибольшей энергией связи (соответствие химических элементов и их визуального представления показано на рис. 2)

геометрические конфигурации кластеров МС	$E_{уд}(4)$ ккал/моль	геометрические конфигурации кластеров МС	$E_{уд}(4)$ ккал/моль
	147.549		193.139

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (№ 4.1325.2014/К).

### Список литературы

1. Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Лавриенко М.В., Nierling W., Lechner M.D. // Коллоидный журнал. 2004. Т. 66, № 1. С. 73.
2. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели: монография. Тверь.: Твер. гос. ун-т. 2011. 272 с.
3. Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Рощина О.А., Комаров П.В. // Высокомол. соединения. Сер. А. 2011. Т.53. № 9. С. 1574.
4. Баранова О.А., Кузьмин Н.И., Самсонова Т.И., Ребецкая И.С., Петрова О.П., Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Комаров П.В., Овчинников М.М. // Химические волокна. 2011. № 1. С. 74.
5. Комаров П.В., Санников И.П., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3, № 11–12. С. 130–135.
6. Комаров П.В., Михайлов И.В., Алексеев В.Г., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Журнал структурной химии. 2012. Т. 53, № 5. С. 1006–1023.

7. Комаров П.В. Использование многомасштабного моделирования для изучения свойств нанодисперстных полимерных систем: монография. Тверь: Твер. гос. ун-т., 2014. 256 с.
8. Алексеев В.Г., Семенов А.Н., Пахомов П.М. // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57, № 7. С. 1115.
9. Бабуркин П.О., Комаров П.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Коллоидный журнал. 2015. Т. 77. № 5. С. 572.
10. Odriozola I., Casuso P., Loinaz I., Cabanero G., Grandea H. J. // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. P. 5059.
11. Randazzo R., Mauro A.D., D'Urso A., Messina G. C., Compagnini G., Villari V., Micali N., Purrello R., Fragala M. E. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 4898.
12. Михайлов И.В., Комаров П.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. научн. тр. - Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. Вып. 18. С. 154.
13. Bingham R.C., Dewar M.J.S. and Lo D.H. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1285
14. HyperChem (TM), Hypercube, Inc., 1115NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.

#### FEATURES OF INTERACTION OF SILVER MERCAPTIDE

M.D. Malyshev<sup>1</sup>, P. V. Komarov<sup>1,2</sup>, S. D. Khizniak<sup>1</sup>, P. M. Pakhomov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tver State University

<sup>2</sup>A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS

Features of the interaction of molecules of silver mercaptide and formation of clusters based on them were studied in the frame of method of molecular orbitals ZINDO/1.

**Keywords:** hydrogel, the gel-mesh, L-cysteine, low molecular weight gelators, supramolecular systems, computer simulations, phase diagram.

*Об авторах:*

МАЛЫШЕВ Максим Дмитриевич – студент химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: bggf@bk.ru.

КОМАРОВ Павел Вячеславович – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров ИНЭОС РАН, доцент кафедры общей физики ТвГУ, e-mail: pv\_komarov@mail.ru.

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: sveta\_khizniak@mail.ru.

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