

ПОЛИМЕРНЫЕ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГЕЛИ

УДК 577.1:543.422.27

ПРОЦЕСС ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ L-ЦИСТЕИНА И АЦЕТАТА СЕРЕБРА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СУЛЬФАТОВ И ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

А.Н. Адамян, Д.В. Аверкин, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

Тверской государственный университет,
Кафедра физической химии

Синтезированы супрамолекулярные гидрогели на основе низкоконцентрированных (3,0 мМ) водных растворов L-цистеина и ацетата серебра (AgCH_3COO) в присутствии солей-инициаторов гелеобразования (сульфатов и хлоридов металлов), которые обладают тиксотропными свойствами, а также имеют противомикробные, антибактериальные и цитостатические свойства. Установлено, что под воздействием сульфатов и хлоридов металлов процесс гелеобразования в водном растворе L-цистеин– AgCH_3COO (ЦСР) происходит по-разному. Если при добавлении сульфатов к ЦСР образуются устойчивые во времени гидрогели, то при добавлении хлоридов гели не устойчивые и распадаются с выпадением осадка уже через 100 мин. Дано объяснение наблюдаемого экспериментального факта образованием кластеров в ЦСР с участием хлорид-анионов, что приводит к разрушению пространственной гелевой сетки.

Ключевые слова: водный раствор L-цистеина и ацетата серебра, процессы самоорганизации, сульфаты и хлориды металлов, супрамолекулярный гидрогель.

DOI: 10.26456/vtchem7

В течение последних лет гидрогели на основе низкомолекулярных соединений (например, аминокислот, нуклеотидов, липидов и др.) привлекают к себе все большее внимание ученых, поскольку очень востребованы в биомедицинских, фармакологических и пищевых целях. Аминокислота L-цистеин обладает широким спектром фармакологического действия, а серебро характеризуется противовоспалительными и лечебными свойствами, поэтому изучение систем, на основе этих компонентов вызывает повышенный интерес, поскольку получение гидрогелей на основе L-цистеина и ацетата

серебра является технологически простым и доступным способом получения супрамолекулярных гидрогелей. Эти гидрогели являются интересным объектом для изучения процессов самоорганизации в наноструктурированных системах на основе низкомолекулярных соединений, особенно, принимая во внимание простоту их синтеза и возможность модификации.

Известно [1-3], что некоторые производные аминокислот при низких концентрациях способны формировать гидрогели, структурируя воду. Например, 0.2 % раствор дибензоил L-цистина, что соответствует соотношению ~12000 молекул воды на 1 молекулу гелеобразователя (аминокислоты), образует прочный гидрогель. Подобные системы относятся к супрамолекулярным гелям, в которых за гелеобразование ответственны нековалентные межмолекулярные взаимодействия [4, 5]. Большинство таких гелей состоит из длинных волокон, образованных в результате самосборки за счет слабых сил (водородного связывания, электростатического взаимодействия и др.). Нековалентные сшивки волокон и (или) механические зацепления образуют трехмерную сетку, внутри которой находится растворитель, что и придает жесткость системе [6].

Авторы работы [7] обнаружили гелеобразование в низкоконцентрированных водных растворах на основе аминокислоты L-цистеина (L-Cys) и нитрата серебра. L-Cys является уникальной аминокислотой, в состав которой входит три функциональных группы: amino, тиольная и карбоксильная. Видимо благодаря наличию именно этих функциональных групп реализуется простейший способ получения гидрогелей на основе низкомолекулярных соединений путем смешивания водных растворов исходных компонентов. Исследования по применению в качестве гелеобразующих веществ цистеина, L-серина, 3-меркаптопропионовой кислоты, в которых отсутствует одна из трех функциональных групп L-Cys, к успеху не привели, получить гидрогель на их основе с нитратом серебра не удалось [8]. Однако установлены условия формирования гидрогелей в системе на основе N-ацетилцистеина (NAC) и нитрата серебра [9,10]. Кроме того, обнаружен процесс гелеобразования в водных растворах L-Cys–нитрит серебра [11,12] и L-Cys–ацетат серебра [13].

Гелеобразование в водном растворе L-цистеин – ацетат серебра является двухстадийным процессом: первая стадия – это стадия получения ЦСР – прекурсора геля (аналогично системе L-цистеин–нитрат серебра), вторая стадия – стадия получения гидрогеля под воздействием электролитов (инициаторов гелеобразования).

Целью данной работы является изучение процесса гелеобразования в водном растворе L-цистеин–ацетат серебра при добавлении разных электролитов (хлоридов и сульфатов различных

металлов) при помощи комплекса физико-химический методов исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы реактивы: ацетат серебра (AgOOCCH_3) 99%, («Lancaster»), L-цистеин 99% («Acros»), сульфаты и хлориды различных металлов (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}). Все растворы готовили на дистиллированной воде.

Для приготовления образцов гидрогелей на основе L-Cys и ацетата серебра (AgAcet) использовали водные растворы исходных компонентов с концентрацией 0,01 М. ЦСР в объеме 2 мл получали по следующей схеме: 0.6 мл раствора L-Cys приливали к 0.65 мл воды, смесь перемешивали, затем добавляли 0.75 мл раствора AgAcet. В результате получали бледно-желтый опалесцирующий раствор, который при стоянии в течение ~6-12 ч при комнатной температуре, в темноте, становился прозрачным. Это первая стадия – стадия созревания ЦСР [1]. Для получения геля в созревший ЦСР добавляли раствор электролита – хлорида или сульфата металла. Концентрацию соли в образцах варьировали в интервале 0.050–0.95 мМ, при этом время формирования геля и его прочность зависели от типа электролита, его концентрации и температуры.

ИК спектры образцов, приготовленных в виде таблеток с бромидом калия, навеска которого составляла ~ 720 мг, а исследуемого вещества ~ 2,4 мг, регистрировали на Фурье-ИК спектрометре "Vertex-70" (фирма "Bruker"). Исследуемые образцы предварительно вымораживали в жидком азоте, полученные осадки отделяли центрифугированием при скорости 10000 об/мин в течение 30 мин, тщательно промывали водой, а затем сушили при температуре ~25⁰С.

Электронные спектры исследуемых образцов регистрировали на УФ спектрофотометре "Evolution Array" (фирма "Thermo Scientific") в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 мм.

Измерение интенсивности светорассеяния в исследуемых растворах осуществляли методом ДСР с использованием анализатора Zetasizer "Nano ZS" (фирма "Malvern") с He-Ne-лазером (633 нм) мощностью 4 мВт. Все измерения выполняли при 25⁰С в конфигурации обратного рассеяния (173⁰), обеспечивающей наибольшую чувствительность прибора. Расчет распределений частиц по размерам производили по формуле Стокса–Энштейна: $D = kT/6\pi\eta R$, где D – коэффициент диффузии, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость среды, R – радиус рассеивающих частиц. Измерение электрофоретической подвижности агрегатов в образцах проведены в U-образных капиллярных кюветах.

Вязкость образцов измеряли на вибрационном вискозиметре SV-10 (фирма 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 проводили при температуре 25⁰С.

Значения рН и проводимости систем получены при помощи рН-метра и кондуктометра (фирма Mettler Toledo SevenMulti и SevenCompact соответственно)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При добавлении хлорид-ионов в ЦСР, гидрогели становились бесцветными (рис.1, фото 1), теряя желтое окрашивание для раствора. Гели с сульфатами металлов сохраняли светло-желтую окраску (рис.1, фото 2). ЦСР при нахождении в темном месте, без доступа света и воздуха сохранял свои свойства длительное время (более 6 месяцев). В ЦСР (L-цистеин–AgCH₃COO) при добавлении хлоридов металлов наблюдаются, по-видимому, конкурирующие реакции [13]. Во-первых, при добавлении соли в ЦСР идет формирование пространственной гелевой сетки. Во-вторых, фрагменты супрамолекулярных цепей, которые, содержат избыточные ионы серебра, могут образовывать сложные комплексы с хлорид-анионом. В результате образования этих хлор-серебряных комплексов происходит разрушение геля и выпадает осадок. Разрушение гелей происходит постепенно и примерно через 2 недели стояния (на свету процесс проходит быстрее). При этом получаются белые (иногда с желтоватым оттенком, в зависимости от катиона) рыхлые осадки (рис.1, фото 3). Гели с сульфатами металлов таких комплексов не образуют и устойчивы в процессе длительного хранения.

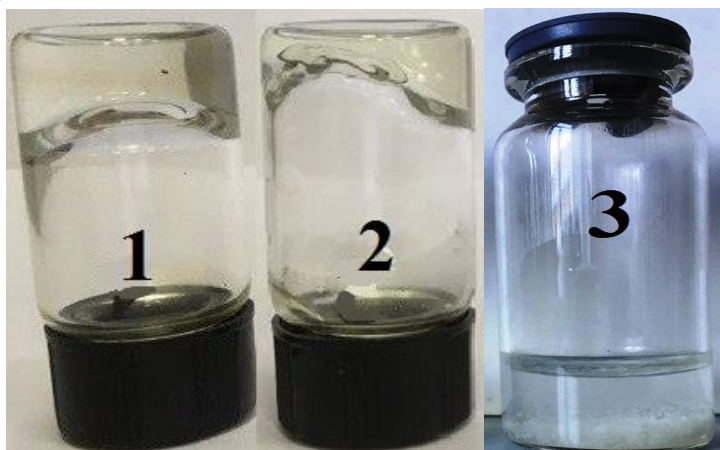


Рис.1. Фотографии свежеприготовленных образцов геля с NaCl (1) и геля с Na₂SO₄ (2), а также геля с NaCl через 2 недели стояния (3).

Было установлено, что в результате механического воздействия гели разрушаются, а через некоторое время стояния в покое снова восстанавливаются, т.е. гели обладают тиксотропными свойствами. Гели с сульфатами имели особенность восстанавливаться многократно, в то время как гели с хлоридами менее устойчивы и восстанавливались не более 1-2 раз после разрушения. По пятибалльной шкале оценки прочности [5] восстановленные гели с хлоридами металлов имели 3-х балльное значение, а с сульфатами металлов при тех же концентрациях гели имели значение прочности в 5 баллов.

Как показано на рис. 2, вязкость свежеприготовленных гелей падает с течением времени (рис.2 а,б, кривые 1). Это доказывает факт самоорганизации раствора в процессе образования гелей. Через 1 день стояния вязкость геля принимает постоянное максимальное значение для этой системы. Особенности структурирования ЦСР были изучены ранее в работе [13].

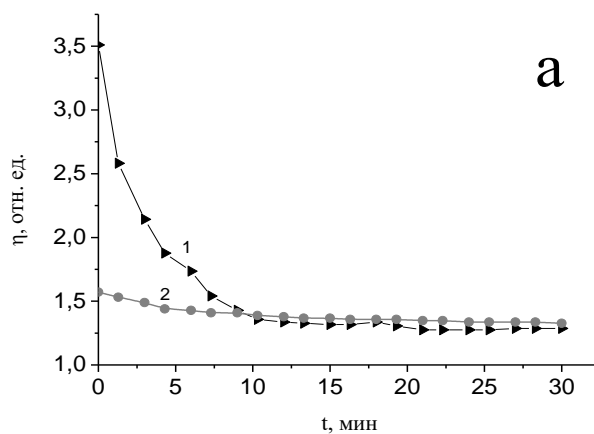


Рис. 2 (а,б) демонстрирует также, что в процессе измерения

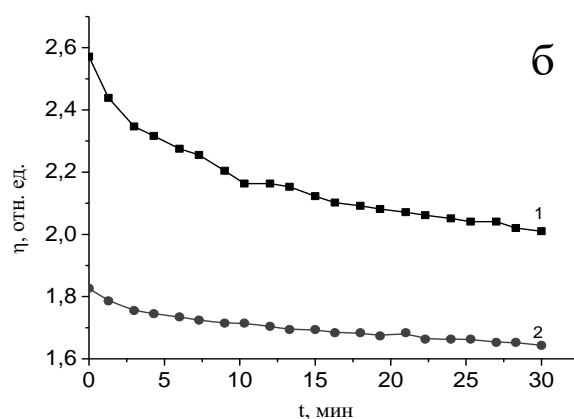


Рис.2. Кинетика изменения вязкости гидрогеля с NaCl через 20 минут стояния (а, кривая 1) и через 1 день стояния (а, кривая 2); гидрогеля с Na₂SO₄ через 20 минут стояния (б, кривая 1) и через 1 день стояния (б, кривая 2).

вязкости гелей происходит их разрушение в результате колебательного действия лепестков вискозиметра. Однако через 1 день гели становятся устойчивее к этому воздействию, и значение вязкости становится постоянным. При этом вязкость геля с NaCl изначально выше, чем у геля с Na₂SO₄. В процессе же измерения значение вязкости геля с NaCl падает ниже значения вязкости геля с Na₂SO₄. Это говорит о большей прочности и устойчивости геля с сульфатом натрия. Прочность гелей зависит от количества и концентрации добавленной соли-инициатора. При этом для формирования прочного геля с сульфатом натрия требуется меньшая концентрация добавленной соли по сравнению с хлоридом натрия. Также следует отметить, что сульфат-ион быстрее формирует гель-структуру, чем хлорид-ион при тех же условиях.

Значения вязкости гелей принимали более высокие величины по сравнению с вязкостью воды. Это значит, что даже после длительного воздействия на гели и их разрушения, они имели определенную структуру. Исходя из этого, можно предположить, что под действием вибрации лепестков временно разрушается трехмерная сетка, а супрамолекулярные цепочки остаются целыми.

Микрофотографии образцов гидрогелей, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, продемонстрировали структурные различия между гидрогелями на основе сульфатов и хлоридов металлов [13]. Раствор сульфата натрия дополнительно структурирует ЦСР, в образце формируется пространственная сетка, имеющая четкую волоконную структуру. Гель-сетка с хлорид-анионом выглядит иначе, она состоит из коротких, более тонких фрагментов цепочек с множеством зацеплений. Электронограмма гидрогелей свидетельствовала об отсутствии в образцах наночастиц серебра.

ИК спектральные исследования образцов ЦСР и гелей [13] показали, что взаимодействие L-Cys и AgCH₃COO происходит по тиольной группе, аналогично процессам с нитратом [7] и нитритом [11] серебра. Об этом свидетельствовало отсутствие в ИК спектрах гелей с хлоридом и сульфатом натрия (полосы поглощения валентных колебаний SH-группы с максимумом ~2551 см⁻¹). Положение карбоксильной группы в образцах гелей предполагает ее участие в меж- и внутримолекулярном взаимодействии. Вероятно за счет водородного связывания, поскольку в спектрах гелей полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$, Амид I, находится ~1626 см⁻¹, а в спектре цистеина ей соответствует полоса поглощения с максимумом ~1650 см⁻¹ [14]. Широкая полоса поглощения на рис.3, в области валентных колебания ~3104-2970 см⁻¹, соответствует $\nu(\text{NH}_3^+)$, а поглощение ~1578 см⁻¹ характеризует (NH₃⁺). Разная форма этих полос в спектрах гелей с сульфат- и хлорид-анионом говорит о различной степени вовлеченности этих групп в межмолекулярное связывание. Сульфат-анион в спектре геля проявляется в диапазоне ~ 1117-1050 см⁻¹, подтверждая нековалентный

характер взаимодействия с супрамолекулярной полимерной цепочкой (рис. 3).

В табл. 1 показана принципиальная разница в значениях волновых чисел в диапазоне 1550-1674 см^{-1} для гелей с NaCl , MgCl_2 , AlCl_3 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. У гелей с сульфатами отсутствует полоса со значением максимума 1674 см^{-1} , что также доказывает разную вовлеченность хлорид-ионов в процесс гелеобразования. Также для

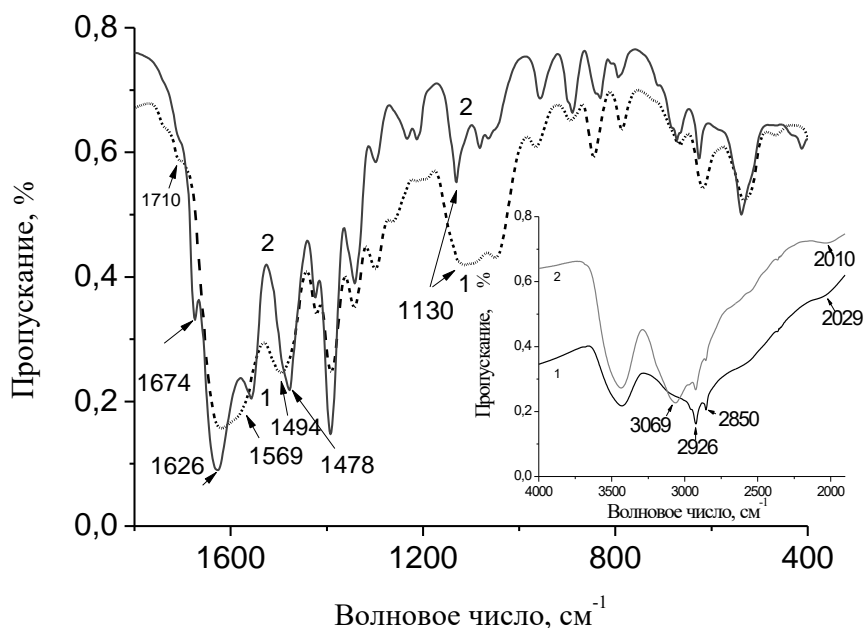


Рис. 3. ИК спектры пропускания высушенных образцов гелей на основе L-цистеина и ацетата серебра с добавлением $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (1) и AlCl_3 (2), $C_{\text{AgAcet}} = 3.75 \text{ мМ}$, $C_{\text{L-Cys}} = 3.0 \text{ мМ}$, $C_{(\text{солей})} = 0,95 \text{ мМ}$.

гелей с хлоридами характерно расщепление полосы в диапазоне значений 1550-1570 см^{-1} . У гелей с сульфатами же в этом диапазоне присутствует одна широкая полоса. Более очевидное расщепление полосы для гелей с хлоридами наблюдается в диапазоне 1040-1130 см^{-1} , при этом у гелей с сульфатами происходит наложение полос.

Таблица 1. Значения волновых чисел для гелей с добавлением различных солей-инициаторов (хлоридов и сульфатов натрия, магния, алюминия).

Диапазон, см^{-1}	Соли-инициаторы					
	NaCl	MgCl_2	AlCl_3	Na_2SO_4	MgSO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
1550-1570	1564	1557	1556	Одна широкая полоса		
1674	+			-		

Процессы самоорганизации гелей с сульфатами и хлоридами происходят с существенным отличием, что подтверждается данными УФ спектроскопии. Согласно этим данным, которые представлены на рис. 4, в УФ спектре геля с Na_2SO_4 сохраняются две полосы поглощения с максимумами ~ 316 и 394 нм. Наблюдаются лишь несущественные изменения интенсивности этих полос поглощения в зависимости от времени стояния (рис. 4б). Это может быть обусловлено изменением длины супрамолекулярных цепочек $(\text{--Ag-S(Cys)--Ag-S(Cys)--})_n$, с которыми и связано происхождение этих полос [8]. Наибольшие изменения наблюдаются в УФ спектре геля с NaCl (рис. 4а). Как видно из рис. 4а при добавлении NaCl в ЦСР исчезают обе полосы поглощения с максимумами 314 нм и 394 нм и появляется новая полоса поглощения с максимумом 360 нм.

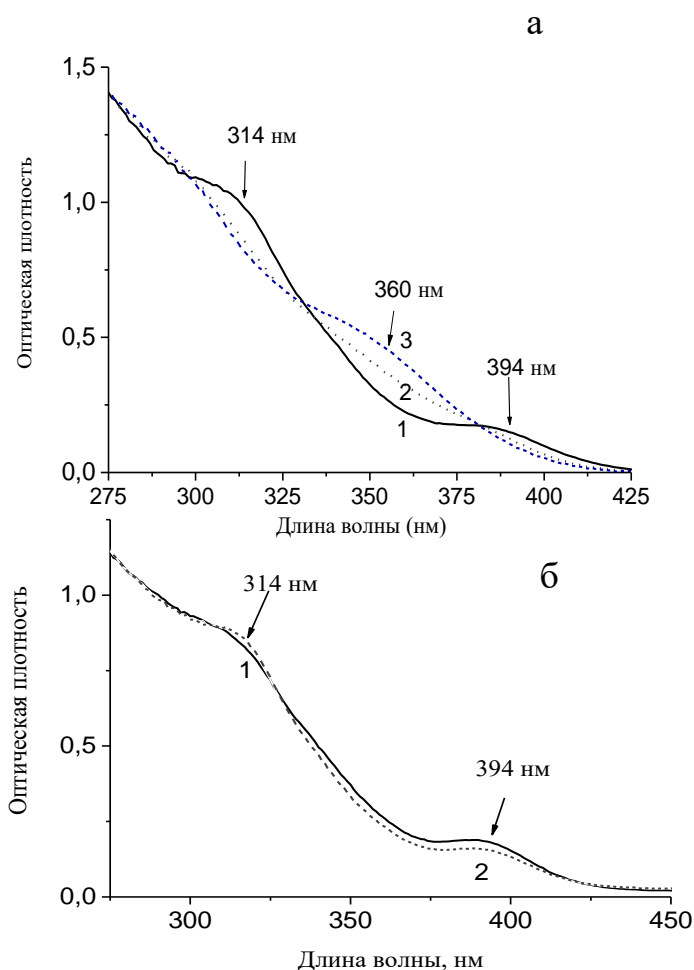


Рис. 4. Изменение электронных спектров гелей в зависимости от времени стояния: гель с NaCl (а); гель с Na_2SO_4 (б). 1 – свежеприготовленный гель, 2 – через 80 мин, 3 – через 6 час после приготовления. $C_{\text{cys}}=3.0$ мМ, $C_{\text{CH}_3\text{COOAg}}=3.75$ мМ, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=C_{\text{NaCl}}=0,25$ мМ, $T = 22^\circ\text{C}$.

Как видно из рис. 5, рост интенсивности полосы 360 нм (рис. 5, кривая 3) и снижение интенсивности полос 314 и 394 нм (рис. 5, кривые 1 и 2) происходит с разной скоростью, что может свидетельствовать о их различной природе. Так, УФ полосы поглощения 314 и 394 нм отвечают за формирование супрамолекулярных цепочек $(-Ag-S(Cys)-Ag-S(Cys)-)_n$ и пространственной гель-сетки, а полоса 360 нм за распад супрамолекулярных цепей и образование из фрагментов супрамолекулярных цепей комплексов с хлор-анионом [13].

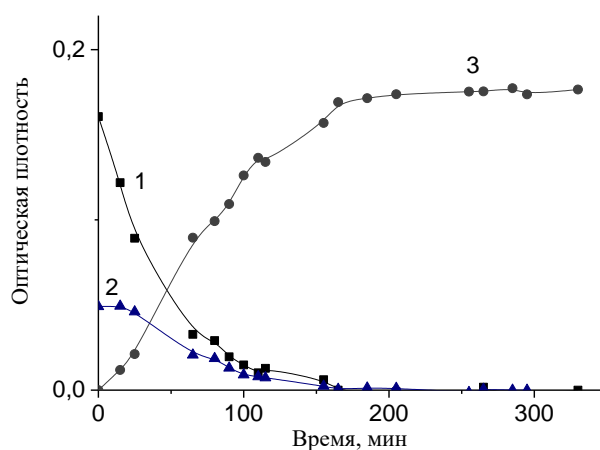


Рис. 5. Изменение интенсивности различных УФ полос поглощения в зависимости от времени стояния геля с NaCl (кривая 1 – 314 нм, кривая 2 – 394 нм, кривая 3 – 360 нм).

Аналогичные зависимости и УФ спектры поглощения были получены для гелей с хлоридами других металлов (Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}).

Сходные изменения в электронном спектре наблюдаются при добавлении в ЦСР различного количества NaCl (рис. 6). Аналогичные данные получены и для гелей с другими хлоридами металлов.

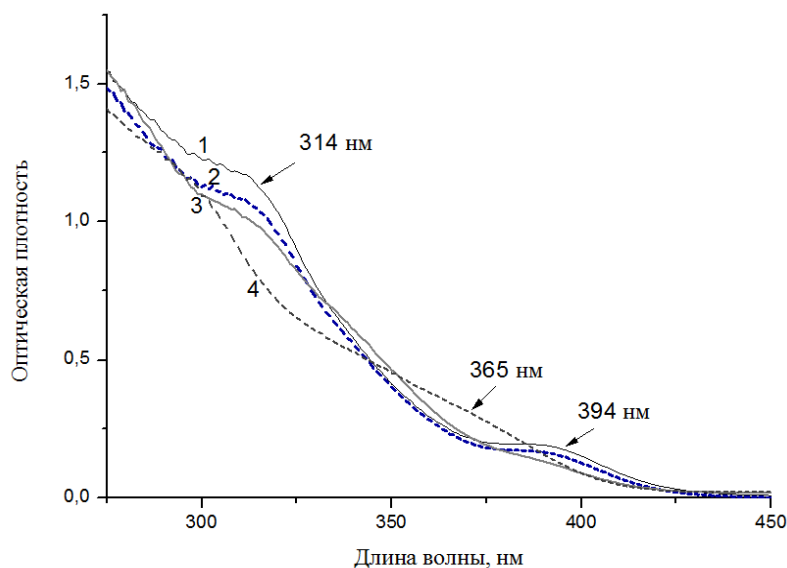


Рис 6. Изменение электронных спектров в зависимости от концентрации добавленной соли NaCl в ЦСР: исходный ЦСР (1), $C_{(соли)} = 0.08$ (2), 0,39 (3) и 0,95 мМ (4).

Легко заметить, что с ростом содержания добавленной соли NaCl в ЦСР происходит плавное снижение интенсивности полос поглощения 314 и 394 нм. При добавлении соли концентрацией 0,95 мМ и выше наблюдается полное исчезновение полос 314 и 394 нм и появление новой полосы с максимумом ~360 нм. Раствор сульфата натрия, добавленный к ЦСР, приводил к незначительным изменениям в УФ спектре.

Большое значение имело и количество хлорид-аниона в водном соляном растворе: чем его больше в соли, тем быстрее происходит образование геля. Например, гелеобразование с хлоридом алюминия происходило быстрее, чем с хлоридом магния или натрия, при этом и концентрация самой добавленной соли может быть меньше. Так для хлорида алюминия гелеобразование наблюдалось при концентрации добавленного электролита 0.2 мМ, для хлорида магния – при 0.24 мМ, а для хлорида натрия – при 0.72 мМ. По данным УФ спектроскопии, также как и из визуальных наблюдений, можно легко определить время образования геля. Так, процесс гелеобразования в ЦСР с хлоридом алюминия завершился за 70 мин, а с хлоридом натрия за 300 мин.

ЦСР на основе L-цистеина и ацетата серебра был термодинамически устойчив к многократной заморозке при температуре -196°C и последующей разморозке до комнатной температуры и не терял свои гелеобразующие свойства.

В случае криохимической обработки удаление воды из гелей происходит неструктурно [15]. Вымораживание гелей - систем в

жидком азоте ($t = -196^{\circ} \text{C}$) дает эффект «шоковой» заморозки. Известно, что «шоковая» заморозка является самым эффективным способом сохранения физических, вкусовых и биологических свойств, например, у продуктов питания или химических веществ.

ЦСР, а также гели с добавлением NaCl и Na_2SO_4 , соответствовали кислой среде, что подтверждается данными рН-метрии. Для исходного ЦСР величина рН имела значение 3.88, а для гидрогелей с разным содержанием электролита значения рН представлены в табл. 2.

Таблица 2. Значения рН для гелей с добавлением различных солей-инициаторов.

Соль \ С, мМ	0,2	0,24	0,49	0,72	0,95
NaCl	4.17	4.21	4.27	4.28	4.28
Na_2SO_4	3.93	3.97	3.99	4.03	4.03
AlCl_3	4.21	4.20	4.17	4.13	4.07
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	4.08	4.01	3.92	3.89	3.89

Кинетические изменения величины рН при добавлении в ЦСР NaCl иллюстрирует рис. 7. Видно, что через 20-30 мин после добавления соли устанавливается равновесное значение рН в геле, равное 4,20. Повышение величины рН происходит за счет добавления соли в ЦСР.

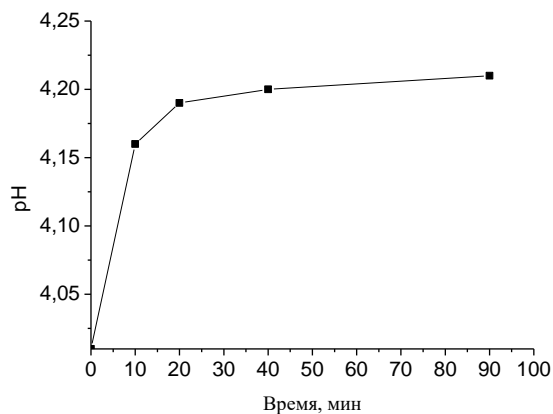


Рис.7. Кинетика изменения величины рН при добавлении к ЦСР 0.05 мл NaCl .

ЦСР был исследован также методом ДСР [13]. По данным метода ДСР распределение частиц по размерам в ЦСР было мономодальное и достаточно широкое. Среднее значение диаметра частиц составляло ~165 нм, что свидетельствует о формировании кластеров и фрагментов супрамолекулярных цепей.

Измерение Z-потенциала показало, что эта величина достаточно устойчива для частиц ЦСР (табл. 3).

Табл.3. Значение Z-потенциала для ЦСР в зависимости от концентрации ЦСР.

Концентрация ЦСР (начальная $C_{\text{ЦСР}} = 3\text{мМ}$)	Z-потенциал, мV
Разбавленный ЦСР в 2 раза ($C=1.5\text{ мМ}$)	74.7
Разбавленный ЦСР в 4 раза ($C=0.75\text{ мМ}$)	51.0
Разбавленный ЦСР в 8 раз ($C=0,375\text{мМ}$)	50.5

Анионы действуют как дополнительные скрепки, приводящие не только к уплотнению супрамолекулярных цепочек, но и формированию трехмерной сетки за счет изменения заряда полимерных фрагментов. Заряд определяется не только взаимодействием атомов серебра и серы, но также взаимодействием amino- и карбоксильных групп цистеина с ацетат-анионом.

Таким образом, в результате проведенных исследований становится очевидным, что гелеобразование в водном растворе на основе L-цистеина и ацетата серебра, инициированное сульфатами или хлоридами металлов имеет существенные различия, и, как следствие, образцы гелей с разными анионами отличаются временем формирования, прочностью и устойчивостью во времени. При добавлении сульфатов металлов к ЦСР образовывались устойчивые во времени гидрогели, а при добавлении хлоридов металлов гели были не устойчивые и распадались с выпадением осадка уже через 100 мин. Эти гидрогели являются интересным объектом для изучения процессов самоорганизации в наноструктурированных системах на основе низкомолекулярных соединений, особенно, принимая во внимание простоту их синтеза и возможность модификации.

Авторы выражают благодарность Овчинникову М.М. за обсуждение результатов работ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Список литературы

1. Gortner R.A., Hoffman W.F. // J. Am. Chem. Soc. 1921. V.43. P. 2199.
2. Wolfe C.G.L., Rideal E.K. // Biochem. J. 1922. V.16. P.548.

3. Suzuki M., Yumoto M, Shirai H., Hanabusa K. // *Org. Biomol. Chem.* 2005. N 3. P. 2073-3078.
4. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск. 1998.
5. Пахомов П.М, Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь: ТвГУ. 2011. 272 с.
6. Menger F.M., Caran K.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. N. 122, P. 11679-11691.
7. 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.
8. Овчинников М.М., Перезовова Т.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // *Физико-химия полимеров.* Тверь: ТвГУ. 2014. Вып. 20. С. 106-113.
9. Овчинников М.М., Перезовова Т.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // *Физико-химия полимеров.* Тверь: ТвГУ. 2013. Вып. 19. С. 145-152.
10. Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // *Журн. структурной химии.* 2014. Т.55. №1. С.173-177.
11. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Арутюнян Л.Р., Перезовова Т.В., Адамян А.Н., Арутюнян Р.С., Пахомов П.М. // *Физико-химия полимеров.* Тверь: ТвГУ. 2015. Вып. 21. С. 113-119.
12. Перезовова Т.В., Хижняк С.Д., Арутюнян Р.С., Арутюнян Л.Р., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // *Вестник ТвГУ. Серия «Химия».* 2016, Вып. 2, в печати.
13. Адамян А.Н., Аверкин Д.В., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // *Вестник ТвГУ. Серия «Химия».* 2016, Вып. 2, С.89-
14. Mandal S., Gole A, Lala N., Gonnad R., Ganvir V., Sastry M. // *Langmuir.* 2001. V.17. P. 6262-6268.
15. Курапова О.Ю. Кримохимические методы получения низкоагломерированных наноразмерных прекурсоров оксидной керамики на примере системы CaO-ZrO₂. // *Диссертация к.х.н.* (02.00.04). Санкт-Петербург: СПбГУ. 2013. 141 с.

GELATION IN LOW CONCENTRATION AQUEOUS SYSTEMS BASED ON AMINO ACID L-CYSTEINE AND SILVER ACETATE

A.N. Adamyan, D.V. Averkin, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov

Tver State University,
Physical Chemistry Department

Synthesized supramolecular hydrogels based on low-concentration (3.0 mM) aqueous solutions of L-cysteine and silver acetate (AgCH₃COO)

in the presence of salts of gelling initiators (sulphates and chlorides of metals) that have thixotropic properties, antimicrobial, antibacterial and cytostatic properties. It has been established that under the influence of sulphates and chlorides of metals, the gelling process in the aqueous solution of L-cysteine- AgCH_3COO (CSS) occurs in different ways. If, when sulfates are added to the CSS, hydrogels that are stable in time are formed, then when the chlorides are added, the gels are not stable and disintegrate with precipitation after 100 minutes. The observed experimental fact is explained by the formation of clusters in the CSS with the participation of chloride-anions, which leads to the destruction of the spatial gel-network.

Keywords: *aqueous solution of L-cysteine and silver acetate, self-organization processes, sulfates and chlorides of metals, supramolecular hydrogel.*

Об авторах:

АДАМЯН Анна Нориковна – студентка химико-технологического факультета Тверского государственного университета,

e-mail: annadamyant1@rambler.ru

АВЕРКИН Дмитрий Вадимович – студент химико-технологического факультета Тверского государственного университета,

e-mail: averkindmitry@gmail.com

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

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

Поступила в редакцию 25 марта 2018 г.