

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕРКАПТИДА СЕРЕБРА В ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ

М.Д. Малышев¹, П.О. Бабуркин¹, П.М. Пахомов¹, П.В. Комаров^{1,2}

¹ Тверской государственный университет 170002 Тверь, Садовый пер., 35

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

В рамках метода функционала электронной плотности выполнено изучение комплексов меркаптида серебра в условиях водного раствора. Выполненное исследование позволяет понять какие комплексы меркаптида играют ключевую роль при формировании надмолекулярных структур в процессе формирования физического гидрогеля на основе цистеин серебряного раствора.

Ключевые слова: гидрогель, L-цистеин, супрамомеры, компьютерное моделирование.

В настоящее время гидрогели (ГГ) широко распространены, как в повседневной жизни, так и в технологических процессах [1-8]. К гидрогелям относятся системы, в которых мажорная фаза образована водой, а минорная фаза образована желирующим агентом. Если гидрогель образован за счет слабых межмолекулярных сил между компонентами минорной фазы, то такие системы относятся к физическим гелям. Под действием внешних факторов ГГ способны менять и восстанавливать свою структуру, поэтому их изучение является интересной фундаментальной задачей, имеющей тесную взаимосвязь с широким практическим применением.

К физическим гидрогелям относится цистеин-серебряный раствор (ЦСР), приготавливаемый из смеси водных растворов L-цистеина и AgNO₃. Уникальность ГГ на основе ЦСР заключается в способности к гелеобразованию при достаточно низкой концентрации реагентов ~0.01%. На первом этапе при сливании растворов L-цистеина и нитрата серебра формируются цвиттер-ионы меркаптида серебра (МС) [9–12]. Гелеобразное состояние на основе ЦСР получают после завершения процесса созревания при добавлении низкомолекулярных солей. Стадия созревания, в зависимости от температуры, длится от 28 мин до 48 ч. При этом в растворе формируются кластеры из МС с различными радиусами инерции (1–600 нм), о чем свидетельствуют результаты экспериментов по динамическому светорассеянию [10].

Ранее в нашей работе [13], используя комбинацию из метода молекулярной механики – атомистического Монте-Карло (МК) и метода квантовой химии – функционала электронной плотности (МФП),

изучались кластеры из меркаптида серебра. Компьютерное моделирование показало, что внутренняя структура кластеров стабилизируется за счет образования тиол-серебряных олигомеров. При этом функциональные группы SAg преимущественно сосредоточены внутри объема кластера, в то время как $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ группы на поверхности. Таким образом, кластеры МС можно рассматривать как супрамолекулы, способные при благоприятных условиях образовывать надмолекулярные структуры следующего уровня за счет самосборки. Стабилизацию таких структур способно обеспечить перекрестное связывание компланарных функциональных групп: $\text{NH}_3^+-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ и SAg-SAg на поверхности кластеров. Последние, предположительно, также могут образовывать перекрестные межмолекулярные связи.

Однако, возникают немаловажные и закономерные вопросы: какую роль в гелеобразовании играет соль? и какие комплексы МС играют ключевую роль при формировании надмолекулярных структур? Для поиска ответов на эти вопросы, в данной работе мы ставим своей целью исследовать формирование всех возможных комплексов меркаптида серебра с компонентами созревшего раствора при добавлении соли. Для этого мы используем квантово-химические расчеты по изучению энергии связи меркаптида серебра в зависимости от их конфигурации.

Изучаемая система, исходя из протекающих в ней химических процессов, содержит следующие компоненты: цвиттерионы меркаптида серебра, ионы NO_3^- , SO_4^{2-} , Ag^+ , Na^+ , H_3O^+ и молекулы воды. Перечисленные ионы образуются вследствие формирования частиц меркаптида серебра, диссоциации их карбоксильных групп, а также диссоциации солей AgNO_3 и Na_2SO_4 . Следует отметить, что основная идея расчетов - изучение способности функциональных групп меркаптида серебра взаимодействовать друг с другом, а также с компонентами созревшего раствора.

Построение комплексов меркаптида серебра проводилось с помощью геометрической оптимизации сгенерированных конфигураций, образуемых меркаптимом серебра и перечисленными выше ионами. Расчеты проводились в рамках метода функционала электронной плотности (МФП) в приближении обобщенного градиента (GGA) с функционалом BLYP [14,15], базисом DNP (double numerical plus polarization) [16,17] и с учетом растворителя (water, dielectric constant 78,54). Взаимное расположение и ориентация компонентов в исходных конфигурациях задавалось случайным образом. При этом наименьшее начальное расстояние между ближайшими атомами ионов и функциональных групп $-\text{C}(\text{O})\text{O}$, $-\text{NH}_3$, $-\text{SAg}$ меркаптида серебра варьировалось в диапазоне $1 \text{ \AA} - 3 \text{ \AA}$. Далее выполнялась минимизация полной энергии системы $E(n)$ посредством геометрической оптимизации.

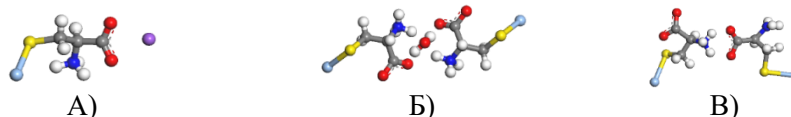


Рисунок 1. Примеры исходных конфигураций: А) $C(O)O-Na^+$; Б) $C(O)O-NH_3-H_2O-C(O)O-NH_3$; В) $NH_3-C(O)O$.

Было установлено, что в результате перестроек структуры изучаемых систем, некоторые исходные конфигурации трансформируются в комплексы (см. табл. 1), соответствующие другим вариантам начального состояния. Таким случаям в табл. 1 соответствует пропуск. Если конечная конфигурация (по взаимному расположению функциональных групп) соответствует начальной, то для такого случая в табл. 1 дана визуализация конечного состояния с указанием энергии связи. Энергия связи для полученных комплексов рассчитывалась с использованием следующего выражения:

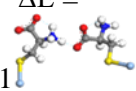
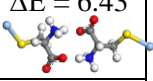
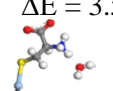
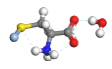
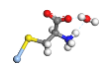
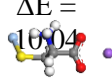
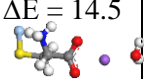
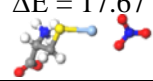
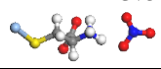
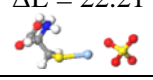
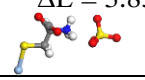
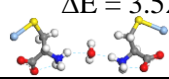
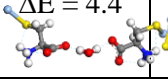
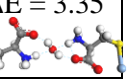
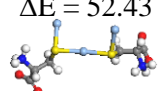
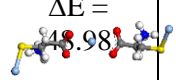
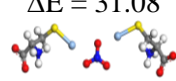
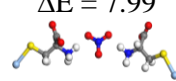
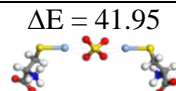
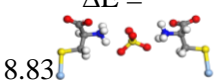
$$\Delta E = |(E(n) - \sum E_0)|,$$

где ΔE – энергия связи, $E(n)$ – полная энергия системы, $\sum E_0$ – суммарная энергия изолированных компонентов конфигураций.

Таблица 1.

Энергии связи для комплексов, образуемых меркаптидом серебра и компонентами раствора. Цифры в таблице определяют функциональные группы участвующие в межмолекулярном взаимодействии в случае первой и второй компоненты комплекса: 1 – AgS ; 2 – NH_3^+ ; 3 – $C(O)O^-$; 4 – $NH_3^+-C(O)O^-$. Буквами обозначены комплексы вида $MC-R$ где первый компонент — это MC у которого задействована функциональная группа обозначенная цифрой в заголовке столбца таблицы, а второй компонент - R это: А – H_2O ; В – Na^+ ; С – Na^+-H_2O ; D – NO_3^- ; E – SO_4^{2-} ; F – H_2O-MC ; G – Ag^+-MC ; H – NO_3^-MC ; I – $SO_4^{2-}-MC$. Пустые ячейки означают, что заданное начальное состояние (характеризующееся взаимным расположением функциональных групп 1-4) в ходе геометрической оптимизации трансформировалось в другое состояние. Энергия связи ΔE представлена в ккал/моль.

Второй компонент комплекса	Первый компонент комплекса			
	1	2	3	4
1	$\Delta E = 26.41$ 	-	$\Delta E = 30.17$ 	-
2	-	-	$\Delta E = 5.61$ 	-

3	-	$\Delta E =$ 5.61 	-	-
4	-	-	-	$\Delta E = 6.43$ 
A	-	$\Delta E = 3.52$ 	$\Delta E = 4.4$ 	$\Delta E = 3.45$ 
B	-	-	$\Delta E =$ 16.04 	-
C	-	-	$\Delta E = 14.5$ 	-
D	$\Delta E = 17.67$ 	$\Delta E = 3.82$ 	-	-
E	$\Delta E = 22.21$ 	$\Delta E = 3.83$ 	-	-
F	-	$\Delta E = 3.52$ 	$\Delta E = 4.4$ 	$\Delta E = 3.35$ 
G	$\Delta E = 52.43$ 	-	$\Delta E =$ 48.98 	-
H	$\Delta E = 31.08$ 	$\Delta E = 7.99$ 	-	-
I	$\Delta E = 41.95$ 	$\Delta E =$ 8.83 	-	-

Как видно из таблицы, в растворе может образовываться множество комплексов, при этом часть из них обладает высокой энергией связи по сравнению с другими. Отсюда следует, что комплексы 1-1, 3-1, 1-D, 1-E, 1-G, 3-G, 1-H и 1-I (согласно обозначениям табл. 1) могут вносить существенный вклад в стабилизацию надмолекулярных структур, образуемых кластерами МС, в отличие от комплексов, энергия связи которых сопоставима с энергией водородной связи. При этом, тот факт, что энергия связи большинства рассмотренных комплексов много меньше энергии химической связи делает надмолекулярные структуры, образуемые кластерами МС, неустойчивыми к внешним механическим воздействиям. Таким образом, гидрогель проявляет себя как физический гель.

Полученные результаты позволяют заключить, что выполненные расчеты подтверждают формирование тиол-серебряных олигомеров ...Ag-S-Ag-S... и возможность образования надмолекулярных структур за счет перекрестного связывания функциональных групп NH_3^+ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ на поверхности кластеров. Кроме этого, комплексы MC-Na^+ и $\text{MC-Ag}^+-\text{MC}$ демонстрируют способность ионов металлов, образованных при диссоциации солей, координировать функциональные группы MC. Особый интерес вызывают комплексы MC-NO_3^- и MC-SO_4^{2-} , которые требуют дальнейшего рассмотрения их влияния на стабилизацию надмолекулярных структур. Таким образом, данная работа позволяет не только подтвердить полученные ранее результаты, но и расширить представление о влиянии функциональных групп на поведение цистеин-серебряного раствора.

Благодарности

Авторы выражают благодарность МСЦ РАН за предоставление вычислительных ресурсов кластера МВС-100k.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brunsveld L., Folmer B. J. B., Meijer E. W., Sijbesma R. P. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 4071.
2. Estroff L., Hamilton A.D. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 3. P. 1201.
3. Sangeetha N.M., Maitra U. // Chem. Soc. Rev. 2005. V. 34. № 10. P. 821.
4. Peppas N.A., Hilt J.Z., Khademhosseini A., Langer R. // Advanced Materials. 2006. V. 18. № 11. P. 1345.
5. Serpe M.J., Craig S.L. // Langmuir. 2007. V. 23. № 4. P. 1626.
6. Maity G.C. // Journal of Physical Sciences. 2007. V. 11. № 1. P. 156.
7. Loos M., Feringa B.L., Esch J.H. // Eur. J. Org. Chem. 2005. V. 2005. № 17. P. 3615.
8. Liu K., Kang Y., Wang Z., Zhang X. // Adv. Mater. 2013. V. 25. № 39. P. 5530.
9. 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.
10. Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Рощина О.А., Комаров П.В. // Высокомолекул. соединения. Сер. А. 2011. Т.53. № 9. С. 1574.
11. 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.
12. Алексеев В.Г., Семенов А.Н., Пахомов П.М. // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 7. С. 1115.
13. Малышев М.Д., Комаров П.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2017. №1. С. 103-113.
14. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 4. P. 2547.

15. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785.
16. Delley B. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 1. P. 508.
17. Delley B. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 18. P. 7756.

INVESTIGATION OF THE COMPLEX FORMATION OF SILVER MERCAPTIDE IN CYSTEINE-SILVER SOLUTION

M. D. Malyshev¹, P. O. Baburkin¹, P. M. Pakhomov¹, P. V. Komarov^{1,2}

¹Tver State University, 170002 Tver, Sadovii per., 35

²A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, 119991
Moscow, Vavilova St. 28

In the framework of the electron density functional method, the investigation of silver mercaptide complexes under the conditions of an aqueous solution was carried out. The study allows us to understand which silver mercaptide complexes play a key role in the formation of supramolecular structures in the process of formation of a physical hydrogel based on silver cysteine.

Keywords: *hydrogel, L-cysteine, supramonomers, computer simulations.*

Об авторах:

МАЛЫШЕВ МАКСИМ ДМИТРИЕВИЧ аспирант химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: bggf@bk.ru.

БАБУРКИН ПАВЕЛ ОЛЕГОВИЧ аспирант химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: gupri_oc@mail.ru.

ПАХОМОВ ПАВЕЛ МИХАЙЛОВИЧ д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии ТвГУ, e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

КОМАРОВ ПАВЕЛ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ д.ф.-м.н., в.н.с. лаборатории физической химии полимеров ИНЭОС РАН, профессор каф. общей физики ТвГУ, e-mail: pv_komarov@mail.ru.

Поступила в редакцию 30 августа 2018 г.