

УДК 577.1:543.422.27

## ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГЛИЦИНА, НИТРАТА СЕРЕБРА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

К.А. Шухина, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

Тверской государственный университет  
Кафедра физической химии

Исследованы процессы самосборки в системах на основе низкоконцентрированных водных растворов глицина, нитрата серебра и поливинилового спирта (ПВС) с помощью методов динамического светорассеяния (ДСР), Фурье-ИК и УФ спектроскопии. Установлено, что размер агрегатов, сформированных в результате самоорганизации, зависит от состава смеси и соотношения исходных компонентов. ИК спектральный анализ пленок на основе системы глицин-ПВС подтверждает межмолекулярный характер взаимодействия между аминокислотой и полимером. Обнаружено, что при добавлении ПВС в систему глицин-нитрат серебра происходит уменьшение размеров наноагрегатов и увеличение стабильности системы во времени.

**Ключевые слова:** самосборка, глицин, поливиниловый спирт, нитрат серебра, ДСР

DOI 10.26456/vtchem2019.4.21

Самосборка или спонтанная организация определенных компонентов в структуры – явление, часто встречающееся в природе и технологии. Существует несколько причин, определяющих повышенный интерес к изучению процессов самосборки. Прежде всего, самосборка – одна из стратегий создания ансамблей наноструктур – важная часть нанотехнологий. Самосборка лежит в основе получения большого количества динамических, многокомпонентных систем, начиная от умных (smart) материалов и самозаживляемых структур до сенсоров и компьютерных сетей. Так, живая клетка предоставляет бесчисленные примеры самосборки, которые стимулируют разработку различных неживых систем. Изучая самосборку, мы как бы перекидываем мост от отдельных компонентов к системам со многими взаимодействующими компонентами, и, следовательно, реализуем переход от простого к сложному, от хаоса к порядку [1].

Молекулярная самосборка - спонтанная ассоциация молекул в определенные структурные единицы происходит за счет нековалентных взаимодействий: ван-дер-ваальсовых, электростатических, гидрофобных взаимодействий, водородного и координационного связывания и т.д. [2]. Поскольку обязательным условием самосборки является подвижность компонентов, она обычно происходит в жидких средах или на поверхности раздела фаз. Окружение, в том числе, растворитель может изменять взаимодействие между компонентами, поэтому условия самосборки играют ключевую роль и позволяют контролировать структуру ассоциатов. Кроме того, определяющую роль в самоорганизации имеет баланс сил притяжения и отталкивания.

Сложность изучения процессов самосборки в реальных системах заключается в том, что нет возможности свободно изменять параметры для установления связи между структурой и свойствами исходных компонентов и агрегатами, которые образуются в результате самоорганизации. Поэтому особую ценность представляют те, способные к самосборке, системы, для которых можно легко варьировать параметры компонентов и условия процесса. Примером такой системы является смесь на основе простейшей аминокислоты глицин, нитрата серебра и поливинилового спирта (Gly-AgNO<sub>3</sub>-ПВС).

Установлено [3-7], что простые, низкомолекулярные молекулы, например, аминокислоты, могут проявлять способность к самосборке с образованием ассоциатов. Благодаря наличию функциональных групп эти небольшие молекулы могут изменять свои конформации в зависимости от условий (рН, температуры и др.), что отражается на структуре формирующихся агрегатов. Авторам [3] удалось, используя только одну аминокислоту (фенилаланин, тирозин, *глицин*), получить фибриллярные структуры в водной среде при нейтральных условиях. Кроме того, известно [4, 5], что такие аминокислоты как триптофан и тирозин способны агрегировать в нанотрубки только благодаря процессам самосборки.

Глицин (Gly) – простейшая аминокислота, единственная, не имеющая оптических изомеров, необходимая для функционирования центральной нервной системы, а также синтеза нуклеиновых, холевых и других заменимых аминокислот в организме человека. Обнаружено, что высокие концентрации глицина в коже и соединительных тканях ускоряют процессы заживления [8].

Соединения серебра (I) используются в качестве антибактериальных агентов с давних времен, что хорошо документировано в литературе [9]. Доказано [10], что ионы серебра имеют тот же спектр действия, что и наночастицы, но превосходят наночастицы по антибактериальной активности.

ПВС – биodeградируемый, водорастворимый полимер, который благодаря этим своим качествам нашел разнообразное применение не только в промышленности, но и медицине [11]

В работе [8] сделана попытка с помощью композиционных мембран на основе системы ПВС – Gly исследовать механизм заживления ран. Однако концентрации исходных компонентов в мембранах намного превышают концентрации, используемые в нашей работе. Использование низкоконцентрированных систем позволяет проанализировать процессы самосборки, а также детектировать малейшие изменения в системе при варьировании объёмного соотношения исходных компонентов и их композиционного состава.

Полученные в данной работе пленки двух типов Gly-ПВС и Gly-AgNO<sub>3</sub>-ПВС могут найти применение в медицине как плёночные материалы для заживления ран.

Цель данной работы – изучение процессов самосборки в низкоконцентрированных системах на основе водных растворов Gly, AgNO<sub>3</sub> и ПВС при различном соотношении компонентов с помощью методов ДСР, УФ и Фурье-ИК спектроскопии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы реактивы: глицин (Gly) Panreac, (99,9 %), нитрат серебра (AgNO<sub>3</sub>), Merck, 99,8 %, поливиниловый спирт (ПВС) (Japan VAM&Poval CO., M<sub>w</sub>=77040). Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Для приготовления образцов с различным объёмным соотношением компонентов использовали водные растворы глицина и нитрата серебра с концентрацией 0.01 М, а также водные растворы ПВС с концентрацией 0.1, 5.0, 10.0 % (табл. 1). При получении заданных смесей растворы исходных компонентов смешивали, энергично перемешивали, получали прозрачные бесцветные растворы.

Таблица. 1

Состав систем на основе Gly, AgNO<sub>3</sub> и ПВС\*

Исходные компоненты	Объём исходных компонентов в образце, мл						
Gly (0.01 М)	0.5	0.6	0.6	1.2	1.2	0.2	-
AgNO <sub>3</sub> (0.01 М)	-	0.9	0.9	0.6	0.6	-	-
ПВС	-	-	0.4	-	0.4	0.8	0.8
H <sub>2</sub> O	0.5	0.4	-	0.4	-	-	0.2

\*С<sub>ПВС</sub> составляет 0.1, 5.0, 10.0 %

Плѐнки образцов с разным объемным соотношением исходных компонентов (табл. 2) были получены методом отлива из раствора в чашке Петри. Пленки сушили при температуре 30<sup>0</sup>С в сушильном шкафу до постоянного веса. Концентрация исходных компонентов - глицина и AgNO<sub>3</sub> - составляла 0,01 М, концентрация ПВС - 5 и 10%.

Таблица. 2

Состав образцов на основе Gly и ПВС

Исходные компоненты	Объём исходных компонентов в образце, мл	
	Gly	0,6
ПВС	0,4	0,8

Электронные спектры образцов регистрировали с помощью спектрометра “Evolution Array”, (“Thermo-Scientific”) в кварцевой кювете с толщиной слоя 2 мм.

Формирование ассоциатов и агрегатов в образцах изучали с помощью метода ДСР на приборе “Zetasizer NanoZS”, “Malvern” с He-Ne-лазером (633 нм) мощностью 4 мВт. Все измерения осуществлялись при 25 <sup>0</sup>С в кюветах из полистирола в конфигурации обратного рассеяния (173<sup>0</sup>), обеспечивающей наибольшую чувствительность прибора. Размер частиц (диаметр) рассчитывался по уравнению Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R},$$

где  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\eta$  – вязкость среды и  $R$  – радиус частиц [6].

ИК спектры пленочных образцов на основе Gly и ПВС с разным соотношением компонентов (табл. 2) регистрировали на Фурье-ИК спектрометре «Vertex-70» фирмы «Bruker» с помощью приставки НПВО “ATR Diamond” с алмазным кристаллом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из наиболее мощных методов изучения процессов ассоциации, самосборки, агрегации в растворах является метод динамического светорассеяния (фотонной корреляционной спектроскопии), позволяющий в реальном времени анализировать кинетику процессов и проводить измерения размеров формирующихся частиц. Исследование образцов различного композиционного состава

даёт возможность выяснить влияние отдельных компонентов на процессы структурирования.

В работе с помощью метода ДСР были проанализированы системы разной сложности, начиная от раствора глицина, затем системы  $Gly-AgNO_3$  и, наконец,  $Gly-AgNO_3-PVC$ . Результаты измерения, представляющие распределения образующихся частиц по размерам для указанных систем, показаны на рис. 1. Как мы видим из рисунка в смеси  $Gly-H_2O$  при соотношении компонентов 1:1, что фактически соответствует концентрации глицина 0,005 М, присутствуют частицы с размером  $\sim 190$  нм (рис.1, кривая 1). Эта система оказалась стабильной во времени, в ней не наблюдаются значительные флуктуации по размерам. Таким образом, мы получаем доказательство того, что самая простая по строению молекулы аминокислота образует в водном растворе достаточно крупные ассоциаты, возникающие за счет множественных межмолекулярных взаимодействий как между цвиттер-ионами глицина, так и между цвиттер-ионами глицина и молекулами воды. При добавлении в раствор глицина нитрата серебра при объемном соотношении компонентов 0,6:0,9:0,4 качество системы меняется. От одномодального распределения частиц, характерного для раствора глицина, происходит переход к бимодальному распределению (рис.1, кривая 2). Судя по форме кривой распределения, в системе образуются частицы с размером  $\sim 153$  нм и формируются крупные агрегаты  $\sim 460$  нм, которые и обеспечивают основной вклад в величину светорассеяния. Можно предположить, что эти крупные агрегаты, являющиеся тримерами частиц с размером  $\sim 153$  нм, образуются за счет межмолекулярного взаимодействия различного типа – водородное связывание, диполь-диполь, ион-диполь и т.д. Следует обратить внимание, что размер исходных агрегатов ( $\sim 153$  нм) все же меньше, чем размер ассоциатов цвиттер-ионов глицина (190 нм). Добавление в систему  $Gly - AgNO_3$  поливинилового спирта низкой концентрации (0,1%) приводит к появлению наноагрегатов  $\sim 20$  нм и частиц с размером  $\sim 164$  нм (рис.1, кривая 3). Таким образом, молекулы ПВХ изменяют характер межмолекулярного взаимодействия, следовательно, и структурирования в системе  $Gly - AgNO_3$ .

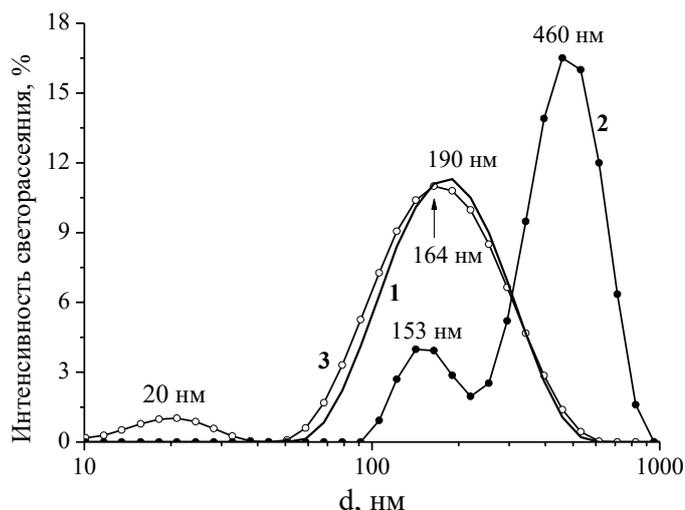


Рис. 1. Распределение частиц по размерам в системах: 1) Gly – H<sub>2</sub>O при объемном соотношении компонентов 0,5:0,5; 2) Gly – AgNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O при объемном соотношении компонентов 0,6:0,9:0,4; 3) Gly – AgNO<sub>3</sub> – ПВС при объемном соотношении компонентов 0,6:0,9:0,4. Исходная концентрация Gly и AgNO<sub>3</sub> - 0,01 М, ПВС - 0,1%

Для выяснения роли каждого низкомолекулярного компонента (Gly и AgNO<sub>3</sub>) в процессах самосборки был изменен количественный состав анализируемых смесей. Если соотношение молярных концентраций Gly:AgNO<sub>3</sub> в системе, показанной на рис. 1, составляет 1:1,5, то на рис. 2 показаны распределения частиц по размерам для систем с соотношением молярных концентраций (Gly:AgNO<sub>3</sub>) 2:1. Содержание ПВС (0,1%) в образцах не изменяется и составляет 0,4 объемных единицы. Рис. 2 демонстрирует значительные изменения в размерах агрегатов-ассоциатов, очевидной причиной которых является увеличение концентрации Gly и уменьшение концентрации AgNO<sub>3</sub>. Следует отметить, что при добавлении в систему ПВС наблюдается уменьшение размеров агрегатов с ~396 нм до ~164 нм, что, предположительно, обусловлено различной природой межмолекулярного взаимодействия глицина и ПВС.

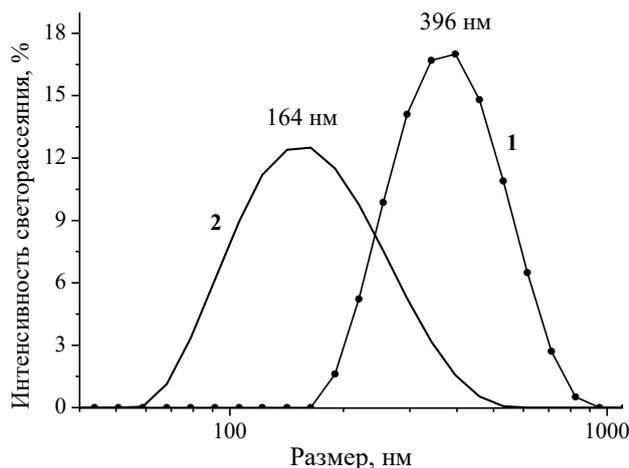


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в системах при объемном соотношении компонентов 1,2/0,6/0,4: 1) Gly-AgNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O; 2) Gly-AgNO<sub>3</sub>-ПВС. Исходная концентрация водных растворов Gly и AgNO<sub>3</sub> - 0,01 М, ПВС - 0,1%.

Исследование процессов самосборки в водных растворах *Gly* и *ПВС* с помощью спектроскопии УФ-видимого диапазона согласуются с результатами ДСР. На рис. 3 представлены электронный спектр системы *Gly*-H<sub>2</sub>O (спектр 1) при объемном соотношении компонентов 0,5:0,5, что соответствует раствору глицина с концентрацией 0,005 М, а также электронные спектры систем *Gly* - *ПВС* (5%) (спектр 2) и H<sub>2</sub>O - *ПВС* (5%) (спектр 3) при объемном соотношении компонентов 0,2:0,8. Сравнение спектров 2 и 3 наглядно демонстрирует, что введение в систему незначительного количества глицина приводит к значительным изменениям электронного спектра *ПВС* (5%).

Зависимость электронных спектров системы *Gly*-*ПВС* от концентрации полимера при объемном соотношении компонентов 0,5:0,5 показана на рис. 4. Концентрацию *ПВС* в образцах изменяли в широком интервале от 0,1 до 10 %. Сравнение спектров 1-4 на рис. 4 позволяет увидеть, что влияние глицина на процессы самосборки проявляется уже в системе с концентрацией *ПВС* 0,1% (спектр 1), при повышении концентрации полимера в системе влияние глицина на процессы самосборки уменьшается.

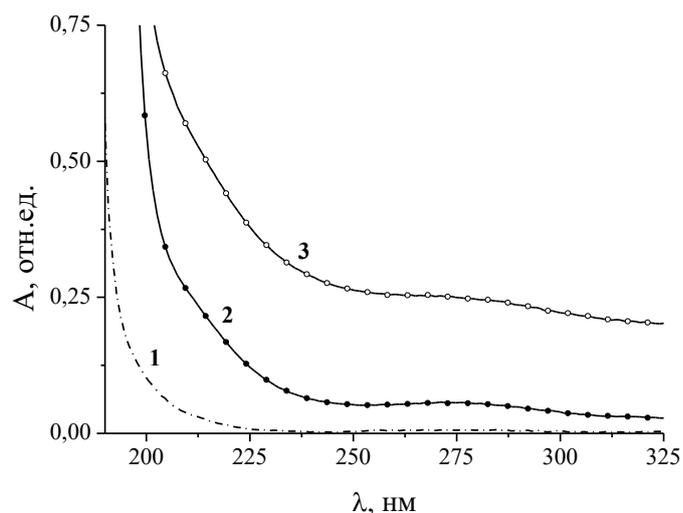
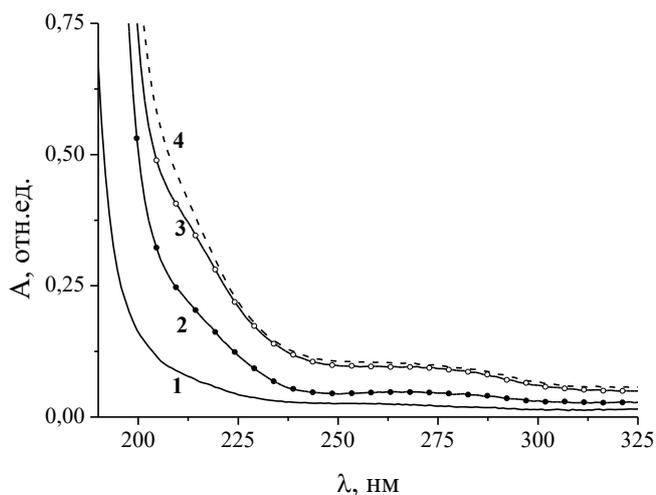


Рис. 3. Электронные спектры систем: 1) Gly-H<sub>2</sub>O (при объёмном соотношении 0,5:0,5); 2) Gly-ПВС; 3) H<sub>2</sub>O-ПВС (при объёмном соотношении компонентов 0,2:0,8, концентрация ПВС - 5%)

Об этом свидетельствуют едва заметные различия в спектрах систем *Gly-ПВС* (спектр 3) и *H<sub>2</sub>O-ПВС* (10 %) (спектр 4). На основании полученных данных мы можем сделать вывод о том, что повышение концентрации полимера в системе *Gly-ПВС* нивелирует роль глицина в процессах самосборки.

В данной работе процессы самоорганизации и структурирования были исследованы не только на жидких образцах с помощью методов ДСР и УФ спектроскопии, но также на пленках, состав которых указан в табл. 2, с использованием Фурье-ИК спектроскопии. На рис. 5 представлены НПВО спектры пленок на основе системы *Gly-ПВС*, концентрация полимера в которых составляет 5 и 10 %, а объемное соотношение компонентов 0,6:0,4; и 0,2:0,8. Не сложно заметить, что в ИК спектрах исследованных образцов проявляются различия не только в области деформационных колебаний (1750-1550 см<sup>-1</sup>), являющейся «отпечатком пальцев соединения», но и в области валентных колебаний (3600-3300 см<sup>-1</sup>). Сравнивая спектры с соотношением компонентов 0,6:0,4 для разных концентраций полимера (рис. 5а), мы наблюдаем смещение максимума полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям гидроксильной (ν<sub>OH</sub>) и аминогрупп (ν<sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup></sub>) [12], в низкочастотную область (от 3290 до 3269 см<sup>-1</sup>) при увеличении концентрации полимера от 5 до 10%. В НПВО спектрах образцов с соотношением компонентов *Gly-ПВС* 0,2:0,8 (рис. 5в) смещения

максимума полос поглощения, имеющего значение  $3276 \text{ см}^{-1}$ , не происходит.



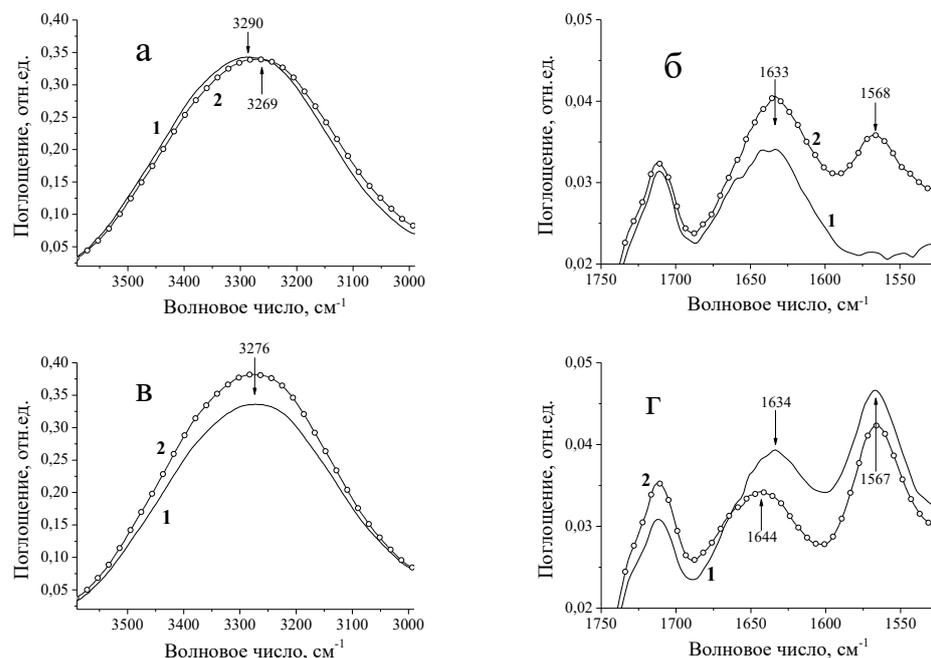
Р и с . 4. Электронные спектры систем Gly-ПВС при объемном соотношении компонентов 0,5:0,5 в зависимости от концентрации ПВС: 1) 0.1; 2) 5,0; 3) 10,0 %; 4) система  $\text{H}_2\text{O}$ -ПВС (10%)

Таким образом, при повышенном содержании аминокислоты в образцах (рис. 5а) влияние глицина на межмолекулярное взаимодействие, в том числе на водородное связывание, проявляется в большей степени, что согласуется с результатами, полученными другими методами.

В диапазоне  $1750\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$  в спектрах пленок (рис. 5 б, г) наблюдаются существенные различия в области деформационных колебаний  $\text{NH}_3^+$ -,  $\text{COO}^-$  групп. На рис 5б в спектре образца *Gly-ПВС* 0,6:0,4 отсутствует полоса с максимумом  $1568 \text{ см}^{-1}$ , предположительно соответствующая деформационным колебаниям карбоксилатного иона ( $\delta_{\text{COO}^-}$ ) [12]. На рис. 5г в образцах *Gly-ПВС* 0,2:0,8 эта полоса наблюдается, однако можно отметить сдвиг полосы, соответствующей деформационным колебаниям  $\text{NH}_3^+$  группы, от  $1644$  до  $1634 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, в ИК спектрах пленочных образцов *Gly-ПВС* в зависимости от соотношения компонентов и концентрации полимера проявляется вклад различных групп в меж- и внутримолекулярное связывание.

Таким образом, в результате выполненных с помощью ДСР, УФ и ИК спектроскопии исследований удалось установить, что процессы самоорганизации в системах на основе низкоконцентрированных водных растворов *Gly*, *AgNO\_3* и *ПВС* происходят за счет множественных

межмолекулярных взаимодействий, на которые влияет концентрация и соотношение исходных компонентов.



Р и с . 5 . И П В О спектры систем Gly-ПВС с концентрацией ПВС 5% (1) и 10% (2) в области валентных (а, в) и деформационных (б, г) колебаний при соотношении компонентов: а, б - 0,6:0,4; в, г - 0,2:0,8

### Список литературы

1. Whitesides G.M., Grzybowski B. // Science. 2002. V **295**, I 2418, P. 2418, DOI: 10.1126/science.1070821
2. Wu Z., Yan Y., Huang J. // Langmuir. 2014. V. 30, N. 48. P. 14375.
3. Perween S., Chandanshive B., Kotamarthi H.C., Khushalani D. // Soft Matter. 2013. V 9. P. 10141. DOI:10.1039/C3SM51054A
4. Babar D.G., S. Sarkar // Appl Nanosci 2017. V. 7. P. 101–107. DOI 10.1007/s13204-017-0551-5
5. Andrade-Filho T., Martins T.C., Ferreira F.F., Alves W.A., Rocha A.R. // Theor Chem Acc. 2016. P. 135:185. doi:10.1007/s00214-016-1936-3
6. Cao X., Fischer G. // J. Phys. Chem. A, 1999. V. 103. P. 9995–10003. doi:10.1021/jp992421c
7. Palmer L.C., Stupp S.I. // Accounts of Chemical Research. 2008. V 41, N12. P. 1674-84, DOI: 10.1021/ar8000926
8. Pal K., Banthia A. K., Majumdar D. K. // Biomedical Materials. 2006. V 1, N 2. P. 49.
9. Klasen H.J. // Burn. 2000. V 26, N2. P. 117–130.

10. Li W.R., Sun T.L., Zhou S.L., Ma Y.K., Shi Q.S. // International Biodeterior. Biodegrad. 2017. V 123. P. 304–310.
11. Qiang Dong, Junsheng Liu, Chao Yao, Guoquan Shao // J. of Applied Polymer Science. 2011. V 122. P. 1350.
12. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. John Wiley & Sons, 2004.

## SELF-ESSEMBLY OF GLYCINE, SILVER NITRATE AND POLIVINYL ALCOHOL IN AQUEOUS SOLUTIONS

**K.A. Shukhina, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov**

Tver State University

Self-assembly in the systems based on low-concentration aqueous solutions of glycine, silver nitrate and polyvinyl alcohol (PVA) is studied by means of dynamic light scattering (DLS), FTIR and UV spectroscopy. It is found out that the size of the aggregates formed due to self-assembly depends on composition and molar ratio of the initial components. FTIR spectroscopic analysis of the *Gly-PVA* films confirms intermolecular interactions between the amino acid and the polymer. It is established that an addition of PVA into the glycine- $\text{AgNO}_3$  system leads to a decrease of the nanoaggregate size and an increase of the system stability over time.

**Keywords:** *glycine, polyvinyl alcohol, silver nitrate, self-assembly, DLS*

*Об авторах:*

ШУХИНА Ксения Александровна – студентка магистратуры химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: [shuhina.kseniya@yandex.ru](mailto:shuhina.kseniya@yandex.ru)

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией спектроскопии ЦКП Тверского государственного университета, e-mail: [sveta\\_khizhnyak@mail.ru](mailto:sveta_khizhnyak@mail.ru)

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

Поступила в редакцию 25 ноября 2019 г.