

УДК 544.777
DOI 10.26456/vtchem2024.4.6

ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ВОДНОГО РАСТВОРА L-ЦИСТЕИНА И НИТРАТА СЕРЕБРА С АЛЬГИНАТОМ НАТРИЯ

Н.А. Богаченков, Г.Р. Зеников, С.Д. Хижняк, А.И. Иванова,
П.М. Пахомов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

С помощью вибровискозиметрии и структурных методов исследованы процессы самосборки и гелеобразования, происходящие при смешении водных растворов аминокислоты L-цистеин и нитрата серебра (цистеин-серебряный раствор) с водным раствором полисахарида альгината натрия (АН). Установлено, что цистеин-серебряный раствор (ЦСР) хорошо совместим с АН, кроме того, определен концентрационный диапазон исходных компонентов для получения гидрогелей различного композиционного состава: ЦСР-АН, ЦСР-MgSO₄-АН, ЦСР-MgSO₄.

Ключевые слова: *L-цистеин, нитрат серебра, альгинат натрия, самосборка, гидрогели, вискозиметрия и структурные методы.*

В настоящее время одним из актуальных направлений исследований является использование природных водорастворимых полисахаридов для получения различных биомедицинских препаратов – растворов, гидрогелей, пленок и др. [1, 2]. Полисахариды обладают биосовместимостью и биodeградируемостью, низкой цитотоксичностью, что делает их наиболее подходящими кандидатами для использования в различных областях, включая биотехнологию, медицину, фармакологию и др. Альгинат натрия является природным полисахаридом, который широко применяется в различных областях, таких как пищевая и биомедицинская промышленности, в производстве упаковки и текстиля. Интенсивно проводятся исследования по созданию на основе АН функционализированных материалов с целью применения в таких областях, как тканевая инженерия, доставка лекарств, восстановление окружающей среды и другие, что способствует развитию междисциплинарной интеграции [2-4].

© Богаченков Н.А., Зеников Г.Р.,
Хижняк С.Д., Иванова А.И.,
Пахомов П.М., 2024

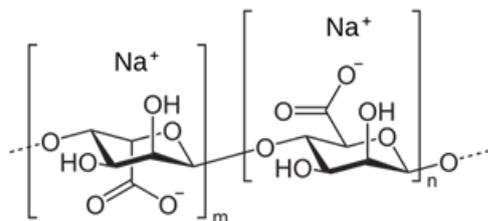


Рис. 1. Структурная формула АН [3]

Альгинат натрия – полисахарид, получаемый из бурых водорослей, содержит линейные гомо- и гетерополимерные блоки связанных между собой остатков (1,4)- β -D маннуроната и α -L-гулуроната (рис. 1). Уникальность этого биополимера обусловлена его высокой прочностью и термостабильностью, которые являются следствием ячеистой структуры полисахарида. Кроме того, АН вместе с агар-агаром и каррагеном образует группу гидроколлоидов, получаемых из морских водорослей, способных при низкой концентрации образовывать гидрогели. Сочетание термостабильности АН со способностью адсорбировать воду в 300 раз больше по массе, чем его собственный вес, делают его ценным компонентом при создании гелей и эмульсий [2, 3], гидроколлоидных материалов [5-7], которые находят применение в производстве лекарственных средств, косметики, пищевых добавок и технических материалов. АН является безопасным, экологически чистым продуктом, который не оказывает негативного воздействия на здоровье человека.

Свойства гидрогелей на основе АН зависят от процесса сшивания альгинатных цепей и выбора иона металлов. Гели АН можно охлаждать, замораживать, размораживать, нагревать, при этом они не изменяют своих свойств и восстанавливают консистенцию после возвращения в исходное состояние [5-7]. Благодаря своей трехмерной сшитой структуре с высоким содержанием воды и биосовместимостью с тканевыми компонентами организма, они становятся незаменимыми в различных областях биомедицины, включая доставку лекарств, тканевую инженерию [6], а также при решении экологических проблем [8], могут служить основой для развития биопечати и имеют потенциал для использования в энергетических приложениях [9-11].

С другой стороны, в работах [12-14] были открыты супрамолекулярные гидрогели на основе низкоконцентрированных (~0.01%) водных растворов аминокислоты L-цистеин и солей серебра (цистеин-серебряный раствор – ЦСР), обладающие антибактериальными [14], цитотоксическими [15] и др. свойствами.

L-цистеин – сильный антиоксидант, способствует обезвреживанию токсичных веществ, защищает организм от радиации.

помогает вырабатывать коллаген, укреплять ногти и волосы, а также наращивать мышечную массу [16]. L-цистеин является уникальной аминокислотой благодаря наличию трех функциональных групп: амино-, тиольной и карбоксильной, что обеспечивает ей свойство гелеобразования. L-цистеин и его производные способны связывать такие металлы, как серебро, золото, медь, никель, кадмий, что делает ее важным комплексообразующим и гелеобразующим веществом.

Роль солей серебра в фармакологии и медицине хорошо известна, ионы и наночастицы серебра имеют способность уничтожать болезнетворные бактерии, вирусы, грибы. Активность Ag^+ распространяется на более, чем 655 видов бактерий, для сравнения спектр действия антибиотиков 5-12 видов бактерий. Самый главный плюс – это то, что бактерии, необходимые для обмена веществ, не погибают при концентрациях Ag^+ , которые чаще всего используются для получения желаемого эффекта на организм человека. Это делает коллоидное серебро незаменимым средством в хирургической, глазной, ЛОР-практике, педиатрии и других областях медицины [17].

Синтез ЦСР (гель-прекурсора) отличается простотой – необходимо смешать водные растворы исходных компонентов при условии избытка соли серебра. Сразу после смешения исходных компонентов раствор мутнеет, что свидетельствует об образовании малорастворимого в воде меркаптида серебра (МС), являющегося продуктом взаимодействия ионов серебра с L-цистеином. Затем в течение некоторого времени (2-7 часов) при комнатной температуре происходит «созревание» раствора, и он становится прозрачным. Теоретически и экспериментально установлено, что молекулы МС имеют способность соединяться в полимерные цепочки супрамолекулярного типа $(-Ag-S(R)-Ag-S(R)-)_n$, имеющие положительный заряд [14, 18]. При добавлении в созревший ЦСР электролита – инициатора гелеобразования – происходит быстрое желирование. При этом гели обладают тиксотропными свойствами, переходя при легком встряхивании в состояние раствора и снова становясь гелем в состоянии покоя.

Целью настоящей работы является изучение процессов самосборки и гелеобразования при смешении ЦСР с водным раствором полисахарида АН, являющегося полианионом, с целью создания новых материалов (растворов, гидрогелей, пленок) различного композиционного состава: ЦСР-АН, ЦСР- $MgSO_4$ -АН, ЦСР- $MgSO_4$.

Экспериментальная часть

При выполнении работы были использованы следующие реактивы: L-цистеин 99% («Acros»), нитрат серебра $AgNO_3$ 99% («Lancaster»), сульфат магния $MgSO_4$ (хч) и альгинат натрия

(«Foodchem. Int. Corp.», China) с мол. массой 20 кДа. Для приготовления растворов на основе ЦСР и АН использовали бидистиллированную воду. Синтез ЦСР проводили по методике [13]. Образцы для испытаний получали по следующей схеме: к раствору ЦСР ($C_{L-cys} = 3.00$ мМ, $C_{AgNO_3} = 3.81$ мМ) приливали рассчитанные количества раствора АН ($C_{АН} = 5$ мг/мл), а затем сульфата магния. В исследуемых образцах концентрацию сульфата магния варьировали от 0,3 до 0,6 мМ, альгината натрия – 0.075 до 0.175 мг/мл.

Для измерения вязкости образцов использовали вибрационный вискозиметр SV-10 (фирма A& D Company) с частотой вибрации пластин 30 Гц и амплитудой около 1 мм. Прочность получаемых гидрогелей оценивали по пятибалльной шкале [4,19].

Электронные спектры образцов регистрировали на спектрофотометре Evolution Array фирмы Thermo Scientific в кварцевой кювете толщиной 1 мм.

Исследование растворов методом динамического светорассеяния (ДСР) осуществляли на анализаторе Zetasizer «Nano ZS» фирмы «Malvern» с He-Ne-лазером (633 нм) мощностью 4 мВт при 25 °С в конфигурации обратного рассеяния (173°). Исходные растворы (ЦСР и АН) предварительно разбавляли в 5 раз на стадии синтеза. Размер рассеивающих частиц (гидродинамический радиус) рассчитывался по формуле Стокса-Эйнштейна:

$$D = (k_B T) / 6\pi\eta r, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость жидкости, r – радиус частицы.

Для вычисления связи электрофоретической подвижности частиц μ с дзета-потенциалом ζ в программном обеспечении анализатора Zetasizer «Nano ZS» используется теория Смолуховского, согласно которой:

$$\zeta = \mu \eta / \varepsilon \varepsilon_0 \quad (2)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды; μ – электрофоретическая подвижность, ε_0 – диэлектрическая постоянная, η – динамическая вязкость, ζ – дзета-потенциал.

Для исследования морфологии образцов растворов и гидрогелей был использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке «JEOL JSM-6610 LV». Образцы были нанесены тонким слоем на двустороннюю проводящую углеродную ленту. Сушка проводилась в режиме вакуума 10^{-4} Па. Ускоряющее напряжение было установлено на низком уровне (5-7 кэВ) в режиме вторичных электронов. Для проведения элементного анализа высушенных

образцов была использована система рентгеновского дифракционного микроанализа Oxford INCA Energy 350.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что водные растворы АН при концентрациях 2-3% образуют слабые гели (рис. 2 а, б). При концентрации АН 5% и выше формируются прочные (5 баллов) гели. Начиная с концентрации 1% и выше из раствора АН можно получить пленки (рис. 2в). Результаты исследования прочностных свойств гидрогелей, образующихся при смешении ЦСР с водным раствором АН и при добавлении сульфата магния, по балльной шкале [4, 19] иллюстрирует табл. 1. Анализируя данные таблицы, можно заключить, что добавление в ЦСР только АН или же электролита ($MgSO_4$) способствует образованию слабого (3 балла) геля. При одновременном использовании АН и электролита образуются более прочные (5 баллов) гели (рис. 2г), гель при наклоне

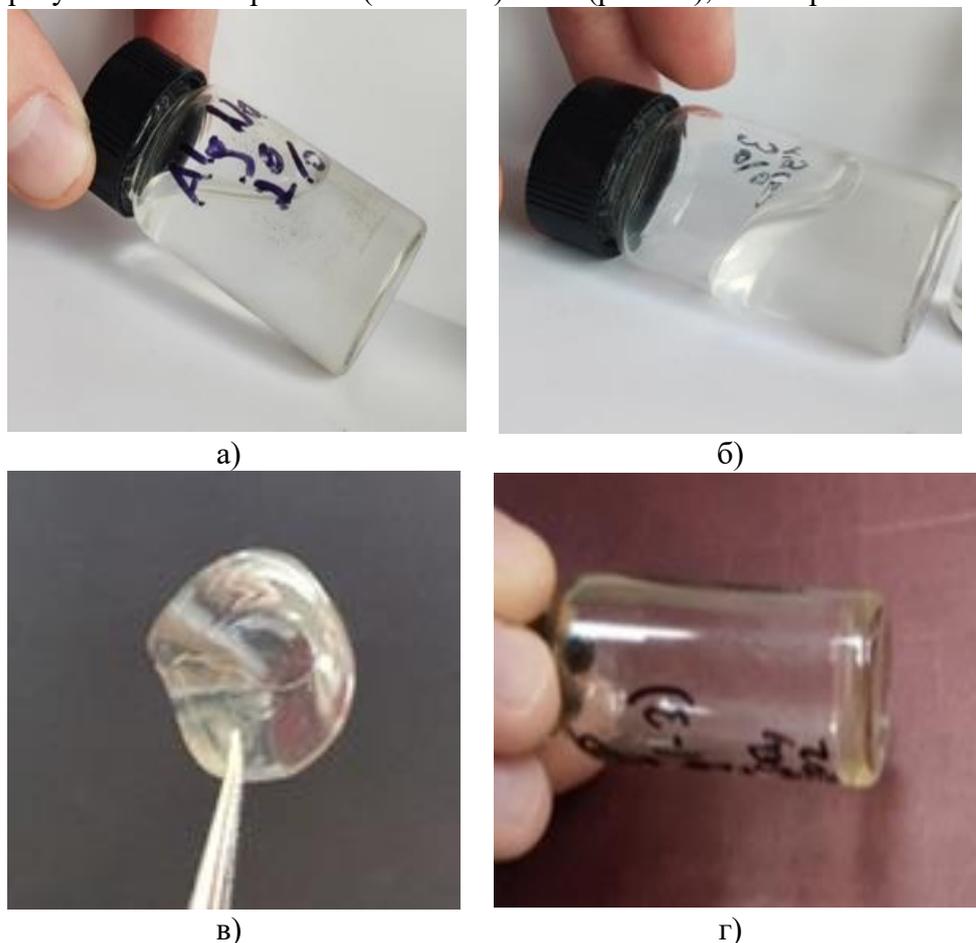


Рис. 2. Гидрогели АН; $C_{АН} = 2$ (а) и 3% (б). Пленка, полученная из 2% раствора АН (в). Прочный гель, полученный на основе ЦСР; $C_{L-cys} = 3$ мМ, $C_{AgNO_3} = 3,81$ мМ, $C_{MgSO_4} = 0,4$ мМ, $C_{АН} = 0,1$ мг/мл, (г)

флакона не разрушается – не течет. Гель при нахождении в состоянии покоя в течение 1 недели становится более прочным, по сравнению с гелем через 1 сутки. Таким образом, данное исследование демонстрирует хорошую совместимость водного раствора полисахарида с гель-прекурсором, что открывает новые перспективы в создании ЦСР-АН стабильных гидрогелей различного состава для биомедицинского применения.

Таблица 1.

Прочность ЦСР образцов различного состава, в баллах, при комнатной температуре [4, 19]

№	Состав образца: к 1 мл ЦСР добавляется АН и MgSO ₄	Прочность геля через 1 сутки	Прочность геля через 1 неделю
1	0,015 мл АН (C _{АН} =0,075 мг/мл)	1	3
2	0,015 мл MgSO ₄ (C _{MgSO₄} =0,3 мМ)	2	3
3	0,015 мл АН + 0,015 мл MgSO ₄ (C _{АН} =0,075 мг/мл, C _{MgSO₄} =0,3 мМ)	2	5
4	0,020 мл АН (C _{АН} =0,1 мг/мл)	1	3
5	0,020 мл MgSO ₄ (C _{MgSO₄} =0,4 мМ)	2	3
6	0,020 мл АН + 0,020 мл MgSO ₄ (C _{АН} =0,1 мг/мл, C _{MgSO₄} =0,4 мМ)	2	5
7	0,025 мл АН (C _{АН} =0,125 мг/мл)	1	3
8	0,025 мл MgSO ₄ (C _{MgSO₄} =0,5 мМ)	2	3
9	0,025 мл АН + 0,025 мл MgSO ₄ (C _{АН} =0,125 мг/мл, C _{MgSO₄} =0,5 мМ)	2	5
10	0,030 мл АН (C _{АН} =0,15 мг/мл)	2	3
11	0,030 мл MgSO ₄ (C _{MgSO₄} =0,6 мМ)	2	3
12	0,030 мл АН + 0,030 мл MgSO ₄ (C _{АН} =0,15 мг/мл, C _{MgSO₄} =0,6 мМ)	3	5

На рис. 3 представлены графики зависимости вязкости трех ЦСР образцов различного состава от времени. Рис. 3а характеризует вязкость ЦСР-АН образца в зависимости от времени. Видно, что при хранении гидрогеля (1, 7 дней) вязкость существенно возрастает, и в процессе испытания на вибрационном вискозиметре практически не изменяется.

Такое явление, скорее всего, обусловлено присутствием макромолекул АН, являющихся полианионом. Для супра-молекулярного геля ЦСР- $MgSO_4$ (рис. 3б) средние значения вязкости ниже, чем в случае ЦСР-АН (рис. 3а) образца, через 30 мин, и также через 1 и 7 дней после синтеза. Тройная система ЦСР- $MgSO_4$ -АН (рис. 3в) по величине вязкости занимает промежуточное положение между системами ЦСР-АН и ЦСР- $MgSO_4$ (рис. 3а и б). Следует отметить, что все гидрогели обладали тиксотропными свойствами. Кроме того, при сравнении зависимости вязкости от времени ЦСР-АН и ЦСР- $MgSO_4$ гидрогелей очень четко проявляется влияние на процесс гелеобразования полианиона АН и сульфатсодержащего электролита (рис. 3а и б). Это можно объяснить их разницей в размерах, заряде, подвижности, способности к образованию водородных связей при формировании пространственной сетки геля.

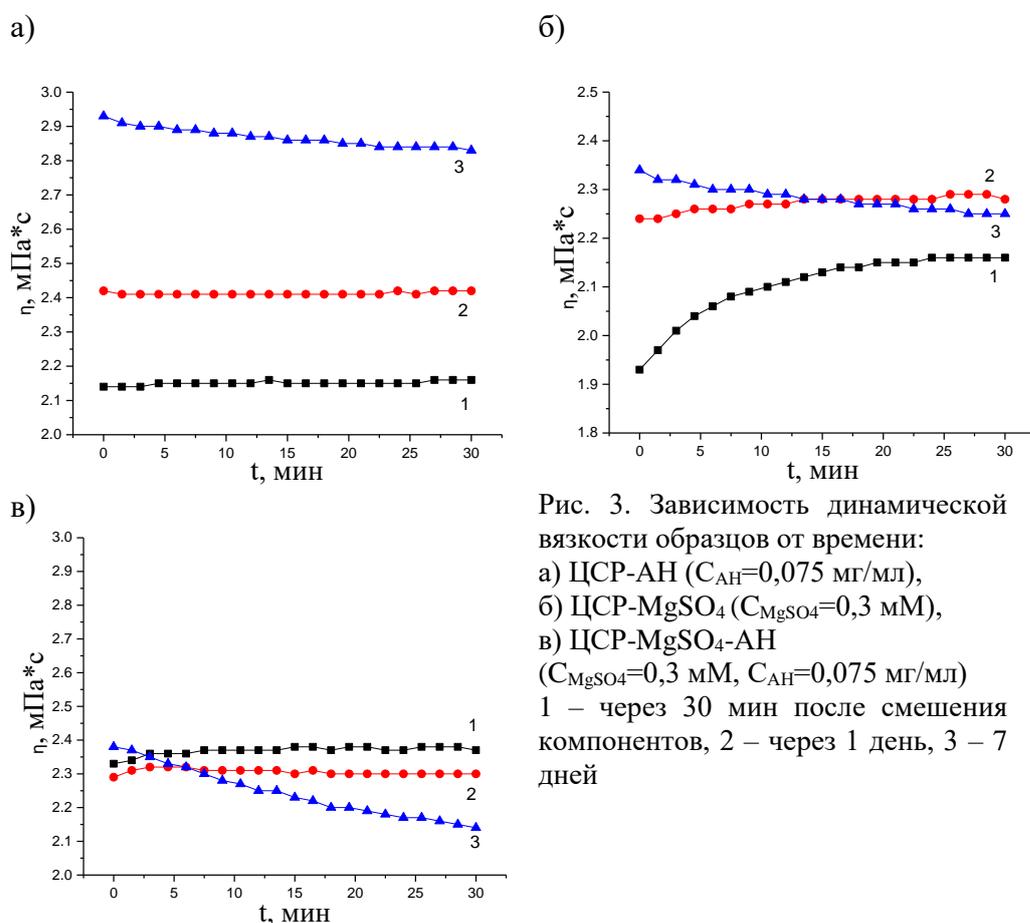


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости образцов от времени: а) ЦСР-АН ($C_{АН}=0,075$ мг/мл), б) ЦСР- $MgSO_4$ ($C_{MgSO_4}=0,3$ мМ), в) ЦСР- $MgSO_4$ -АН ($C_{MgSO_4}=0,3$ мМ, $C_{АН}=0,075$ мг/мл) 1 – через 30 мин после смешения компонентов, 2 – через 1 день, 3 – 7 дней

Изучение процессов самосборки в водном растворе ЦСР-АН методом электронной спектроскопии (рис. 4) показало, что, как в исходном растворе ЦСР, так и в ЦСР-АН системе, наблюдаются две полосы поглощения с максимумами ~ 312 и ~ 390 нм, относящиеся к

комплексам с переносом заряда в супрамолекулярных цепочках ($---Ag-S(R)--Ag-S(R)---$)_n [14, 18]. Однако при добавлении АН в ЦСР интенсивность поглощения этих полос снижается, что особенно хорошо видно на спектрах для более интенсивной полосы ~312 нм, а для полосы ~390 нм показано на вставке. Снижение интенсивности этих полос продолжается во времени – через 30, 90 мин после момента смешения растворов. Данный эффект может быть обусловлен тем, что жесткоцепные макромолекулы АН нарушают в водном растворе концентрацию супрамолекулярных цепочек, состоящих из молекул меркаптида серебра, за счет электростатического взаимодействия.

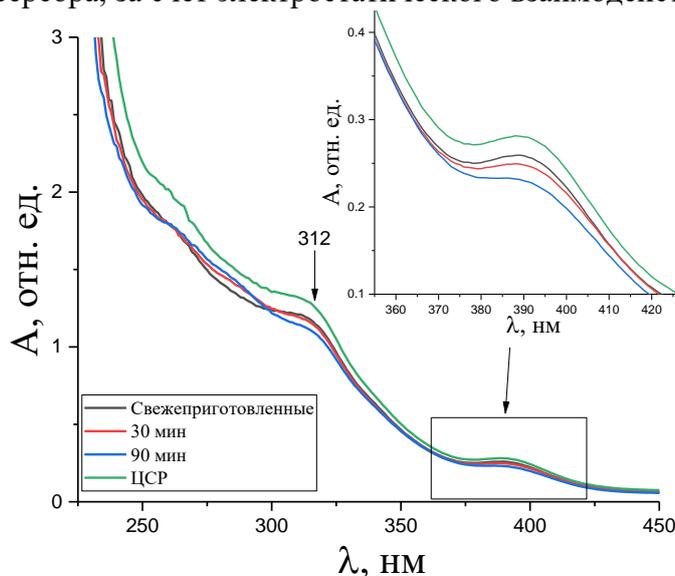


Рис. 4. Электронные спектры ЦСР-АН образца в зависимости от времени после смешения растворов. $C_{L-cys} = 3$ мМ, $C_{AgNO_3} = 3,81$ мМ, $C_{АН} = 0,1$ мг/мл

Результаты измерения ζ -потенциала в исследуемых растворах демонстрирует табл. 2. Из таблицы видно, что рассеивающие частицы в водном растворе АН имеют отрицательное значение ζ -потенциала, в ЦСР – положительное значение, а в растворе ЦСР-АН также положительное значение, но меньшее по абсолютной величине, по сравнению с ЦСР. Снижение положительного значения ζ -потенциала в ЦСР-АН растворе обусловлено присутствием частиц АН с отрицательным значением ζ -потенциала и их частичной компенсацией. Следует также отметить, что в результате смешения ЦСР с АН заряд образующихся частиц остается положительным, а это возможно лишь в случае, если цепочки ЦСР, состоящие из цвиттер-ионов меркаптида серебра полностью компенсируют отрицательный заряд полисахарида. Более высокая электропроводность ЦСР по сравнению с раствором АН также свидетельствует о том, что частицы ЦСР имеют меньшие размеры и большую подвижность (табл. 2). При смешении двух растворов: ЦСР как

поликатиона и раствора АН как полианиона – заряд на частицах остается положительным и достаточно высоким, как и подвижность самих частиц.

Данные метода ДСР для исследуемых образцов представлены на рис. 5. По сравнению с ЦСР и раствором АН, которые характеризуются мономодальным распределением рассеивающих частиц с максимумами 45 нм и 800 нм, соответственно, в системе ЦСР-АН наблюдается бимодальное распределение с максимумами 70 и 550 нм. В системе ЦСР-АН происходит электростатическое взаимодействие положительно заряженных кластеров (ассоциатов) из цепочек МС и отрицательно заряженных полимерных молекул АН. В этой системе могут находиться как свободные кластеры из супрамолекулярных цепей МС и жестких цепей АН, так и кластеры МС и АН, взаимодействующие между собой.

Таблица 2.

Значения ζ -потенциала, электрофоретической подвижности и электропроводности для водных растворов АН, ЦСР и ЦСР-АН ($C_{L-cys} = 0,750$ мМ, $C_{AgNO_3} = 0,953$ мМ, $C_{АН} = 0.05$ мг/мл)

Водный раствор	ζ -потенциал, mV	μ , $\mu\text{mcm/Vs}$	Электропроводность, mS/cm
АН	-32,4($\pm 5,08$)	-2,537($\pm 0,398$)	0,0380($\pm 7,37 \cdot 10^{-4}$)
ЦСР	+33,2($\pm 6,23$)	2,601($\pm 0,488$)	0,187($\pm 5,77 \cdot 10^{-4}$)
ЦСР+АН	+30,8($\pm 4,68$)	2,620($\pm 0,506$)	0,180($\pm 5,77 \cdot 10^{-4}$)

Можно предположить, что при смешении двух растворов ассоциаты (кластеры) молекул АН (800 нм) разрушаются, но при этом образуются ассоциаты противоположно заряженных цепочечных структур ЦСР с макромолекулами АН за счет электростатического взаимодействия. Аналогичная ситуация наблюдалась ранее [20] при исследовании процессов самосборки в растворах ЦСР с каррагинаном. Результатом этого взаимодействия, во-первых, является бимодальное распределение рассеивающих частиц (кластеров) в системе ЦСР-АН. Во-вторых, средний диаметр рассеивающих частиц низкоразмерной моды увеличивается до 70 нм, а диаметр высокоразмерной моды, наоборот, уменьшается до 550 нм. Поскольку интенсивность светорассеяния растет с числом рассеивающих частиц и их сечением рассеяния, то в ЦСР-АН растворе количество частиц за счет взаимодействия уменьшается, а распределение частиц по размерам для каждой моды, наоборот, становится шире, что особенно наглядно демонстрирует высокоразмерная мода.

Результаты анализа морфологии поверхности образцов на основе ЦСР с помощью метода СЭМ представлены на рис. 6. Для всех исследуемых образцов наблюдаются фрагменты гелевой сетки, имеющие пористую, рыхлую структуру (рис. 6, а-в). Наиболее пористая сеточная структура образуется в ЦСР-АН образце (рис. 6а), более плотная

структура наблюдается в ЦСР-MgSO₄ гидрогеле (рис. 6б), а в трехкомпонентном ЦСР-АН-MgSO₄ гидрогеле появляются сферические частицы (рис. 6в). Природа таких частиц, как было показано ранее [21, 22], обусловлена образованием наночастиц серебра, модифицированных молекулами меркаптида серебра, которые, в свою очередь, связываются между собой за счет водородного взаимодействия между amino- и карбоксильными группами. Поскольку ЦСР и гели на его основе обладают фоточувствительностью, то образование сферических агрегатов в ЦСР-АН-MgSO₄ образце можно объяснить воздействием дневного света.

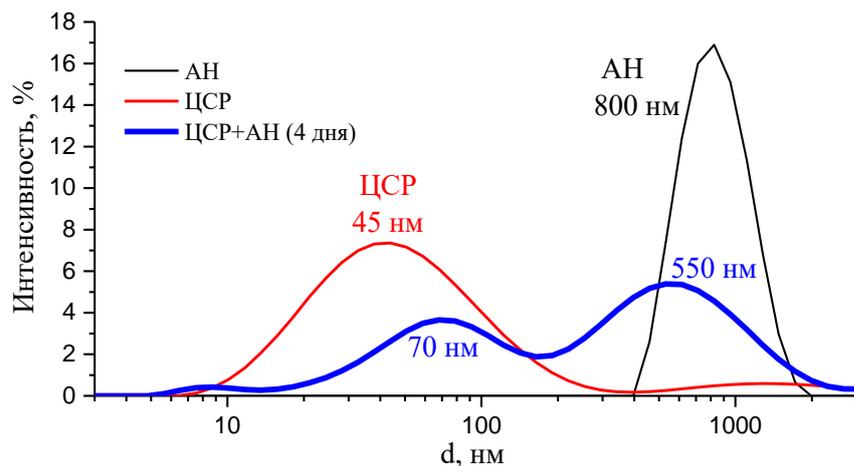


Рис. 5. Распределение частиц по размерам в растворах ЦСР, АН и ЦСР-АН. $C_{L-cys} = 0,750$ мМ, $C_{AgNO_3} = 0,953$ мМ, $C_{АН} = 0.05$ мг/мл

Интенсивность процесса образования сферических агрегатов в ЦСР-АН-MgSO₄ системах и ей подобных будет зависеть от баланса электростатических взаимодействий между всеми компонентами системы. Добавление в ЦСР полисахарида АН, являющегося полианионом, может это равновесие нарушить, что инициирует образование сферических агрегатов с повышенным содержанием серебра согласно данным энергодисперсионного спектрального анализа (табл. 3).

Таким образом, в работе установлено, что ЦСР смешивается с водным раствором полисахарида альгината натрия в узком концентрационном диапазоне (от 0.075 до 0.175 мг/мл), образующиеся при этом гидрогели обладают свойством тиксотропии. Синтез трехкомпонентных ЦСР-АН-MgSO₄ гидрогелей удалось реализовать в интервале концентраций MgSO₄ от 0,3 до 0,6 мМ при условии соотношения объема АН к объему электролита 1:1. Дальнейшее повышение концентрации АН в ЦСР с целью получения пленочного материала требует дополнительных исследований.

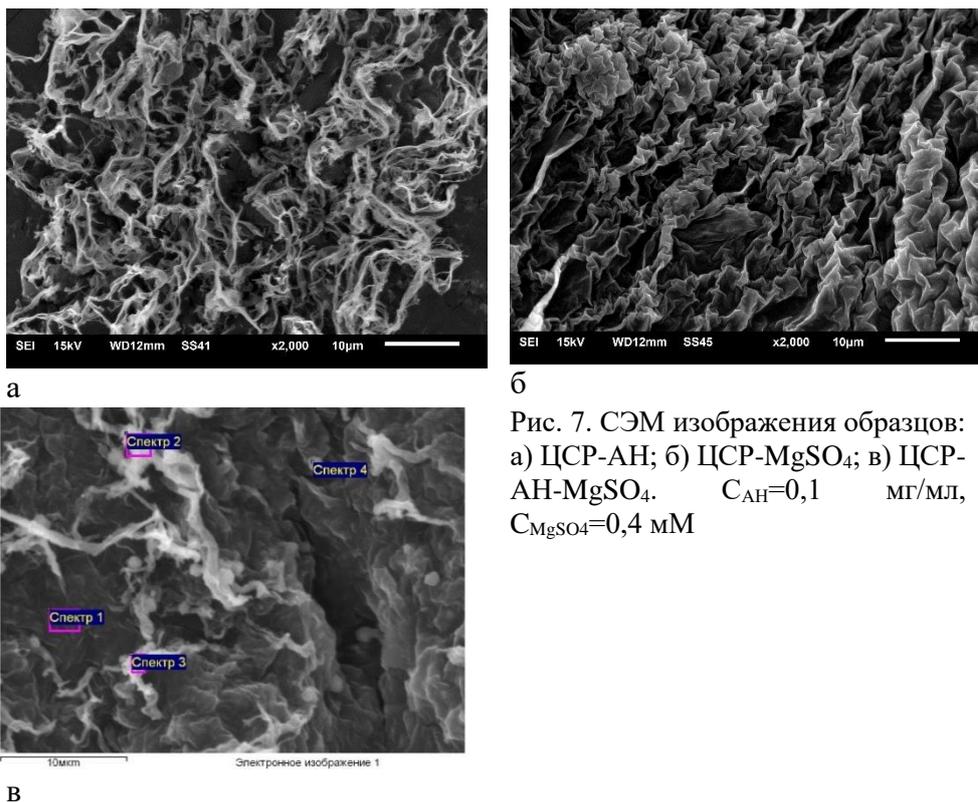


Рис. 7. СЭМ изображения образцов: а) ЦСП-АН; б) ЦСП-MgSO₄; в) ЦСП-АН-MgSO₄. C_{АН}=0,1 мг/мл, C_{MgSO₄}=0,4 мМ

Таблица 3.

Результаты энергодисперсионного спектрального анализа для ЦСП-АН-MgSO₄ гидрогеля (в атомных %)

Спектр	C	N	O	Mg	S	Ag
Спектр 1	82.64	4.46	12.64		0.16	0.10
Спектр 2	54.69	15.81	24.59	0.20	2.25	2.46
Спектр 3	58.21	15.17	22.60	0.07	1.75	2.19
Спектр 4	63.09	14.31	19.16	0.24	1.63	1.58

Список литературы

1. Park S.Y., Marsh K.S., Rhim J.W. Characteristics of different molecular weight chitosan films affected by the type of organic solvents. // Journal of Food Science. 2002. V. 67. N1. P. 194–197.
2. Teng K., An Q., Chen Y., Zhang Y., Zhao Y. Recent development of alginate-based materials and their versatile functions in biomedicine, flexible electronics, and environmental uses // ACS Biomater. Sci. Eng. 2021. N7. P. 1302–1337.
3. Borcharda W., Kenninga A., Kappa A., Mayerb C. Phase diagram of the system sodium alginate/water: A model for biofilms // International Journal of Biological Macromolecules. 2005. V. 35. №5. P. 247–256.

4. Serrano-Aroca Á., Ferrandis-Montesinos M., Wang R. Antiviral properties of alginate-based biomaterials: Promising antiviral agents against SARS-CoV-2 // *ACS Appl. Bio Mater.* 2021 N 4. P. 5897–5907.
5. Sutirman Z.A., Sanagi M.M., Ibrahim W.A.W. Alginate-based adsorbents for removal of metal ions and radionuclides from aqueous solutions: a review // *Int. J. Biol. Macromol.* 2021. V. 174. P. 216–228.
6. Аймесон А. (ред.-сост.). Пищевые загустители, стабилизаторы и гелеобразователи. Санкт-Петербург: Изд-во Профессия. 2012. 407с.
7. Rhein-Knudsen N., Ale M.T., Ajallouei F., Meyer A.S. Characterization of alginates from Ghanaian brown seaweeds: *Sargassum* spp. and *Padina* spp. // *Food Hydrocoll.* 2017. V. 71. P. 236–244.
8. Постнова И.В. Формирование и физико-химические свойства гомогенных альгинатных гелей. Дис. ... канд. хим. наук: (02.00.04): Владивосток, ДФУ. 2004. 146 с.
9. Gwon, S.H., Yoon, J., Seok, H.K. et al. Gelation dynamics of ionically crosslinked alginate gel with various cations // *Macromol. Res.* 2015. V. 23. P. 1112–1116.
10. Kakita H., Kamishima H. Some properties of alginate gels derived from algal sodium alginate. In: Borowitzka M.A., Critchley A.T., Kraan S., Peters A., Sjøtun K., Notoya M. (eds). Nineteenth International Seaweed Symposium. *Developments in Applied Phycology*. 2008. Springer, Dordrecht: V. 2. P. 93–99.
11. Fu S., Thacker A. Sperger, D.M. et al. Relevance of rheological properties of sodium alginate in solution to calcium alginate gel properties. *AAPS Pharm. Sci. Tech.* 2011. N12. P. 453–460.
12. Лавриенко М.В., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Изучение гелеобразования в водных растворах цистеина и нитрата серебра // Сб. “Физико-химия полимеров”. Тверь, 2003. Т.9. С.125-130.
13. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Lavrienko M.V., Ovchinnikov M.M., Nierling W., Lechner M.D. Study of gelation in aqueous solutions of cysteine and silver nitrate // *Colloid Journal*. 2004. V. 66. № 1. P. 65-70.
14. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь: ТвГУ. 2011. 269 с.
15. Адамян А.Н., Аверкин Д.В., Мехтиев А.Р., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Процессы самоорганизации в водном растворе L-цистеина и ацетата серебра под воздействием сульфата натрия. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2018. №2. С. 64-77.
16. Yanyan Cui, Yaling Wang, Lina Zhao. Cysteine-Ag Cluster Hydrogel Confirmed by Experimental and Numerical Studies. // *Small*. 2015. N11(38). P. 5118-25.
17. Станишевская И.Е., Стойнова А.М., Марахова А.И., Станишевский Я.М. Наночастицы серебра: получение и применение в медицинских целях. // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2016. Т.14. №1. С. 66-69.
18. Khizhnyak S.D., Komarov P.V., Ovchinnikov M.M., Zherenkova L.V., Pakhomov P.M. Mechanism of Gelation in Low-Concentration Aqueous

- Solutions of Silver Nitrate with L-Cysteine and Its Derivatives // Soft Matter. 2017. V.30. N13. P.5168-5184.
19. Pakhomov P.M., Ovchinnikov M.M., Khizhnyak S.D., Roshchina O.A., Komarov P.V. A Supramolecular Medical Hydrogel Based on L-Cysteine and Silver Ions // Polymer Science, Ser. A, 2011, V. 53, N9, P. 820-826.
20. Ершов Н.А., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Пахомов П.М. Процессы самосборки и гелеобразования в водных растворах L-цистеина, нитрата серебра и полисахарида каррагинана // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2024. Т.54. №3. С.24-38.
21. Adamyan A.N., Ivanova A.I., Malyshev M.D., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M. Effect of visible light onto self-assembly in L-cysteine-silver solution // Russian Chemical Bulletin, 2022. V. 71, N. 2, P. 292-297.
22. Adamyan A.N., Khizhnyak S.D., Barseghyan T.A., Ivanova A.I., Malyshev M.D., Pakhomov P.M. Self-assembly in L-cysteine-silver solution undergoing UV irradiation // Russian Chemical Bulletin, 2022. V. 71, N. 10. P.2130-2137.

Об авторах:

БОГАЧЕНКОВ Никита Андреевич – магистр химико-технологического факультета Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: nbogachenkov@gmail.com

ЗЕНИКОВ Герман Романович – магистр II курса химико-технологического факультета Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: zenikov.german@mail.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, доцент, заведующая лабораторией спектроскопии ЦКП Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: Khizhnyak.SD@tversu.ru

ИВАНОВА Александра Ивановна - кандидат физико-математических наук, доцент, заведующая лабораторией электронной микроскопии ЦКП Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: Ivanova.AI@tversu.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

HYDROGELS BASED ON AQUEOUS SOLUTION OF L-CYSTEINE AND SILVER NITRATE WITH SODIUM ALGINATE

**N.A. Bogachenkov, G.R. Zenikov, S.D. Khizhnyak, A.I. Ivanova,
P.M. Pakhomov**

Tver State University, Tver

Using vibroviscometry and structural methods, the processes of self-assembly and gelation is studied when mixing an aqueous solution of amino acid L-cysteine and silver nitrate (cysteine-silver solution, CSS) with an aqueous solution of sodium alginate (ANa). It is found out that CSS is compatible with an aqueous solution of the polysaccharide. Concentration range of the initial components for preparation of hydrogels of different composition (CSS-ANa, CSS-ANa- $MgSO_4$, CSS- $MgSO_4$) is established.

Keywords: *L-cysteine, silver nitrate, sodium alginate, self-assembly, hydrogels, viscometry and structural methods.*

Дата поступления в редакцию: 03.12.2024.

Дата принятия в печать: 05.12.2024.