

Физическая химия

УДК 544.733.422

DOI 10.26456/vtchem2026.1.1

Исследование процессов самосборки в системах на основе водных растворов L-цистеин метилового эфира и солей серебра

Е.С. Бурлаков, А.И. Семихина, М.А. Феофанова, Д.В. Вишневецкий

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

В данной работе методами УФ-видимой спектроскопии, динамического рассеяния света (ДРС), электрофоретического рассеяния света (ЭРС), рН-метрии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было исследовано влияние солей серебра на процесс самосборки в водном растворе L-цистеин метилового эфира гидрохлорида (L-ЦМЭГ). Нитратные и ацетатные системы визуально устойчивы после 2 месяцев при стоянии в покое в отсутствии света, в то время как нитритные начинают выпадать в осадок уже через пару дней. На УФ-спектрах не фиксируются характеристические полосы поглощения, при этом область рассеяния отсутствует, что говорит о стабильности и гомогенности образцов. Согласно значениям дзета-потенциала оказалось, что наиболее стабильными являются образцы с соотношениями 1 – 1,5 и 1 – 1,75 в обеих системах. Результаты ДРС показали, при недостатке ионов серебра образуется малое количество наночастиц, а в избытке ионов серебра их достаточно для определения размеров частиц. Результаты измерения водородного показателя различны для ацетатной и нитратной систем. Данные ПЭМ и дифрактографии показывают, что в полученных системах формируются аморфные полидисперсные наночастицы сферической формы размерами от 5 до 60 нм, а некоторые достигают 200 нм.

Ключевые слова: *L-цистеин метиловый эфир, нитрат серебра, нитрит серебра, ацетат серебра, самосборка, наноструктурированные системы.*

Введение

Ранее был исследован необычный процесс самосборки с участием водных растворов L-цистеина и N-ацетил-L-цистеина с различными солями серебра. Данные системы способны образовывать гидрозоли, которые далее при добавлении к ним электролитов, как правило, солей металлов, формируют супрамолекулярные тиксотропные гели [1]. Оказалось, что как химическая природа аминокислоты, так и соли серебра, оказывает влияние на коллоидно-дисперсные характеристики конечных систем, что в свою очередь

отражается на их различной биологической активности, а также способности приобретать дополнительные свойства [2,3,4]. Согласно данным литературного обзора какая-либо информация о процессе самосборки с участием производного L-цистеина с замещенной карбоксильной группой (L-ЦМЭГ) и солей серебра отсутствует.

Таким образом, цель данной работы – исследование влияния химической природы соли серебра при их взаимодействии с водным раствором L-ЦМЭГ.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- синтезировать системы с различным молярным соотношением L-ЦМЭГ/Ag⁺ (от 1 – 0.25 до 1 – 2) с фиксацией концентрации как L-ЦМЭГ, так и ионов серебра;
- выявить наиболее стабильные системы для последующих исследований;
- исследовать кислотность (pH) систем;
- методами УФ-видимой спектроскопии охарактеризовать образующиеся наноструктуры;
- определить размеры наночастиц, их дзета-потенциал, а также электропроводность методами ДРС и ЭРС;
- охарактеризовать полученные системы методом ПЭМ.

Экспериментальная часть

В работе использованы реактивы: L-цистеин метиловый эфир гидрохлорид 98 % (MACKLIN), нитрат серебра 99, % (RedOx), нитрит серебра 99% (MACKLIN), ацетат серебра 99,95% (Aladdin).

Все растворы готовили на бидистиллированной воде. Для приготовления образцов использовалась следующая методика: готовился водный раствор L-ЦМЭГ и соли серебра в концентрации 10 мМ. Далее в пустой сосуд сначала наливали необходимое количество воды, далее добавляли раствор L-ЦМЭГ и добавляли раствор соли серебра в указанных ниже соотношениях:

Таблица 1

Методика приготовления образцов

L-ЦМЭГ/соль серебра	Вода, мл.	L-ЦМЭГ, мл.	Соль серебра, мл.	C (Ag ⁺), мМ
1:0.25	1.25	0.6	0.15	0,75
1:0.5	1.1	0.6	0.3	1,5
1:0.75	0.95	0.6	0.45	2,25
1:1	0.8	0.6	0.6	3
1:1.25	0.65	0.6	0.75	3,75
1:1.5	0.5	0.6	0.9	4,5

1:1.75	0.35	0.6	1.05	5,25
1:2	0.2	0.6	1.2	6

Полученные растворы оставляли в темном сухом месте до полного созревания.

Измерения электронных спектров производились на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ Спектр). Опыты проводились в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 5 мм.

Измерение размеров частиц в исследуемых растворах проводили с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern). Все измерения осуществлялись при температуре 25 °С в конфигурации обратного рассеяния (173°). Математическая обработка результатов кросс-корреляционной функции проводилась в программе Zetasizer Software методом кумулянтов. Результатом решения являлась функция $z(D)$. Гидродинамические радиусы рассеивающих частиц рассчитывались из коэффициентов диффузии по формуле Стокса-Эйнштейна (1):

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R}, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии; k – константа Больцмана; T – абсолютная температура; η – вязкость среды; R – радиус рассеивающих частиц.

Измерение дзета-потенциала частиц в образцах проведено в U-образных капиллярных кюветах Malvern DTS 1070. Для оценки связи электрофоретической подвижности частиц с дзета-потенциалом в вычислительном аппарате анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern) является теория Смолуховского, выраженная уравнением (2):

$$\zeta = \frac{\mu \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}, \quad (2)$$

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

Для измерения водородного показателя (рН) был использован рН-метр рН-410 (Аквилон).

ПЭМ-изображения и дифрактограммы получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL Ltd.) с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Результаты и их обсуждение

В дальнейшем будут представлены результаты исследований только для систем с фиксацией концентрации L-ЦМЭГ, т.к. они схожи с данными по системам с фиксацией концентрации ионов серебра.

В начале была проведена проверка систем на устойчивость во времени, по результатам которой на данный момент можно сказать, что нитритные образцы в избытке ионов серебра уже через 10 минут меняли окраску (Рис. 1а), впоследствии выпадали в осадок уже через несколько дней, а по прошествии 1 месяца оставшиеся образцы также выпали в осадок (Рис. 1б). Из-за их неустойчивости было принято решение в дальнейшем их не исследовать. При этом нитратные и ацетатные образцы в первые минуты и даже дни не изменяли окраску, а также показали хорошую устойчивость по прошествии 1 месяца (Рис. 1б). Однако после 2 месяцев ацетатные образцы в соотношениях 1 – 1.75 и 1 – 2 также выпали в осадок (Рис. 1в). Все нитратные образцы остались стабильными за тот же промежуток времени (Рис. 1в). Данные результаты полностью идентичны и для систем с фиксацией концентрации ионов серебра.

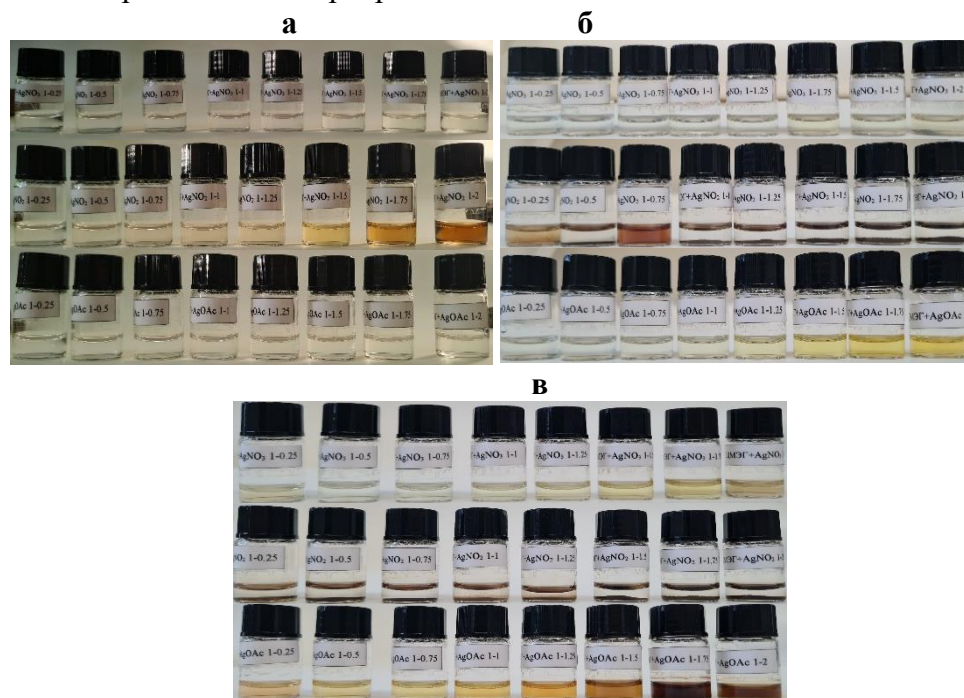


Рис. 1. Визуальный анализ систем на основе L-ЦМЭГ и солей серебра (нитрат, нитрит и ацетат соответственно) через 1 день – а, 1 месяц – б и 2 месяца – в от начала смешивания прекурсоров

Как видно из УФ-спектров (Рис. 2а,б), характеристические полосы поглощения не фиксируются, но при увеличении содержания ионов серебра в системе они сдвигаются в длинноволновую область. Область рассеяния отсутствует, что говорит о стабильности и гомогенности образцов.

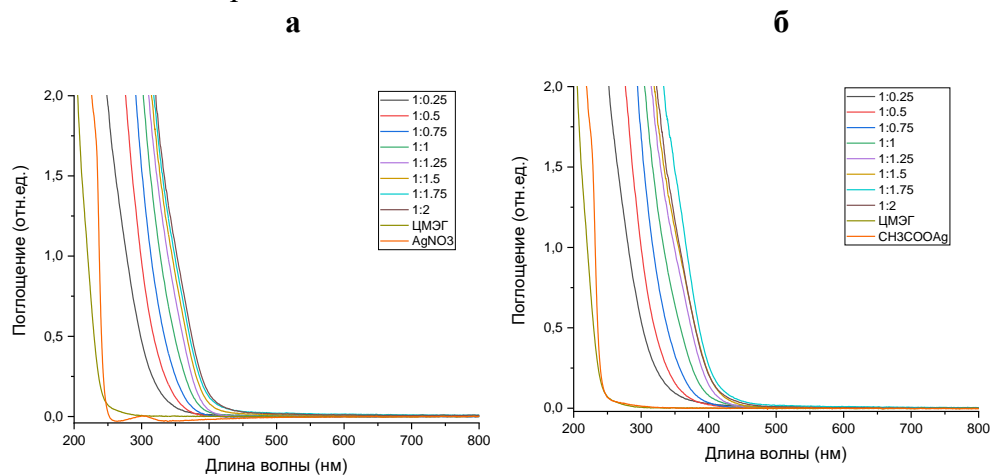


Рис. 2. УФ-спектры систем L-ЦМЭГ/ AgNO_3 – а и L-ЦМЭГ/ AgOOCCH_3 – б

Полученные графики распределения частиц по значениям дзета-потенциала показали (Рис. 3а,б), что системы с недостатком ионов серебра полимодальны и имеют низкое значение ζ -потенциала. При этом в избытке ионов серебра значения дзета-потенциала растут, а распределение частиц по значениям дзета-потенциала становится унимодальным. Самыми стабильными являются системы с соотношениями 1 – 1.5 и 1 – 1.75 со значениями ζ -потенциала 63 мВ для нитратной системы, 34 и 47 мВ для ацетатной соответственно. Системы с двукратным избытком ионов серебра также имеют высокие значения ζ -потенциала, но их распределения полимодальны.

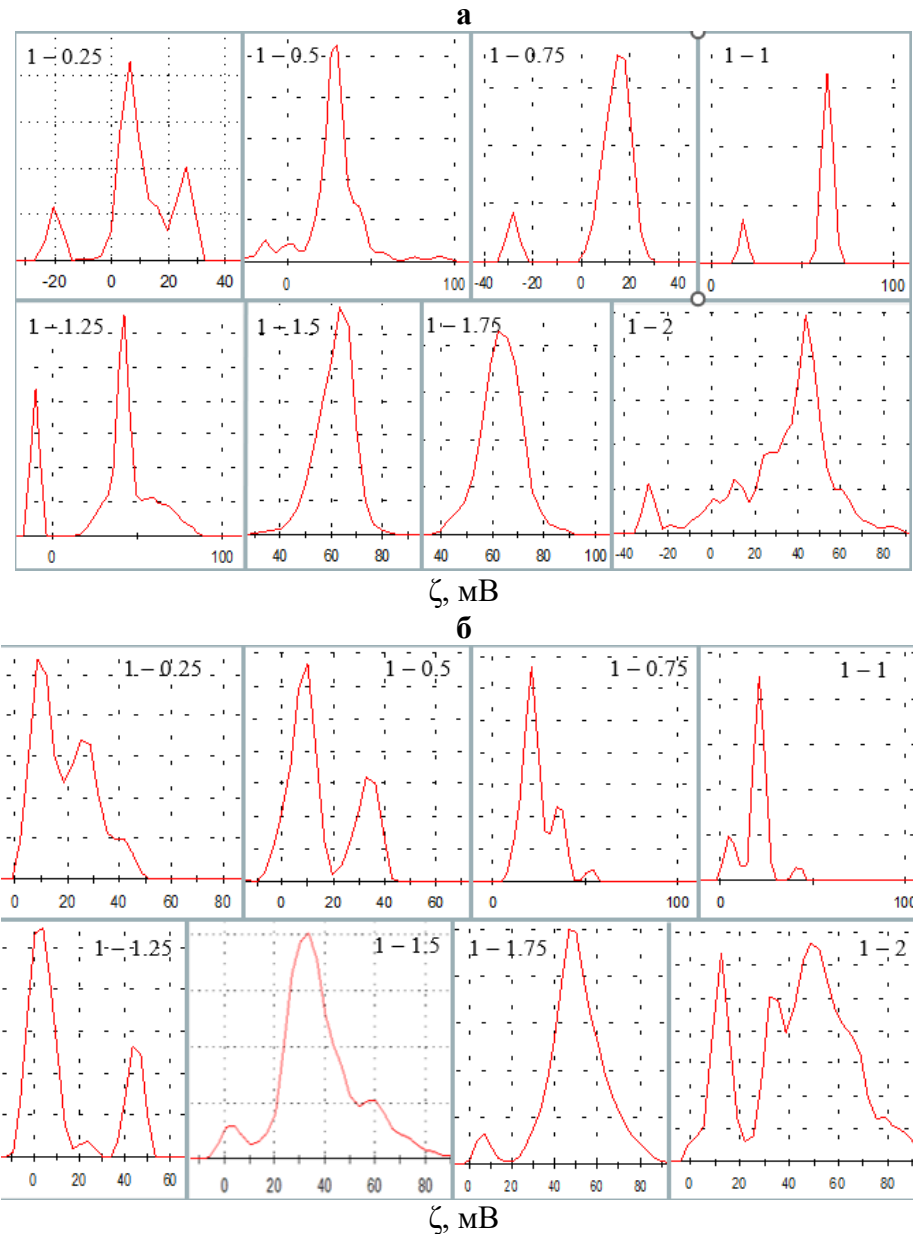


Рис. 3. Распределение частиц по значениям дзета-потенциала для систем L-ЦМЭГ/AgNO₃ – а и L-ЦМЭГ/AgOOCCH₃ – б

Из графика зависимости ζ -потенциала от концентрации ионов серебра можно сказать, что при увеличении содержания ионов серебра ζ -потенциал суммарно растет, но реальная зависимость довольно сложная и она схожа для обеих систем (Рис. 4а). В тоже время, значение электропроводности в нитратной системе увеличивается с повышением

концентрации ионов серебра, а в ацетатной уменьшается (Рис. 4б), что вероятно связано с формированием более крупных наночастиц в ацетатной системе в сравнении с нитратной.

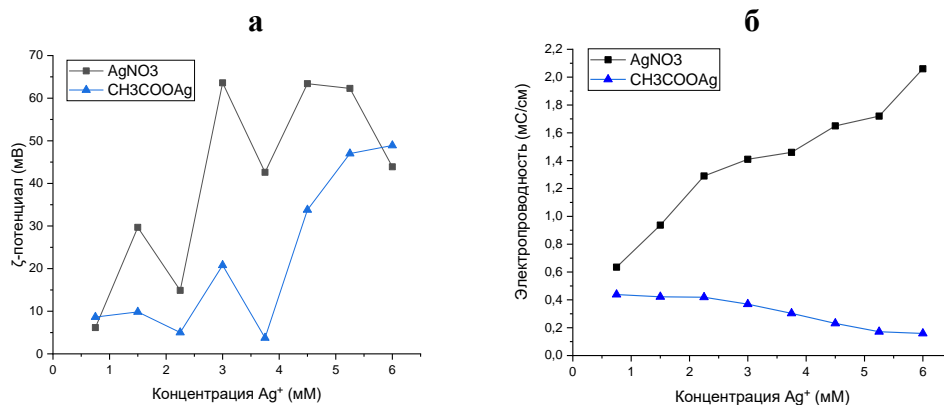


Рис. 4. Зависимость ζ -потенциала – **а** и электропроводности – **б** от концентрации ионов серебра для систем L-ЦМЭГ/AgNO₃ и L-ЦМЭГ/AgOOCCH₃

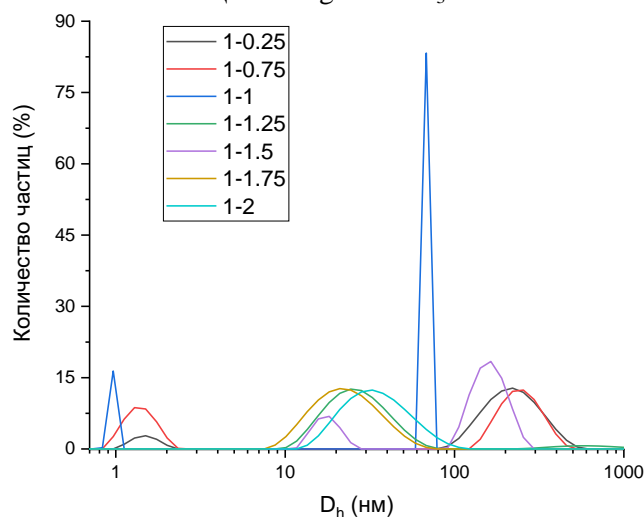


Рис. 5. Распределение частиц по размерам в системе L-ЦМЭГ/AgNO₃

На рисунке Рис. 5 видно, что в недостатке Ag⁺ распределение частиц по размерам бимодально. Однако, анализируя график кросс-корреляционной функции (Рис. 6а), можно сделать вывод, что концентрация наночастиц в системе крайне низкая и обработка этой функции методом кумулянтов дает крайне грубую оценку размеров формирующихся частиц. В избытке ионов серебра кросс-корреляционная функция становится сглаженной (Рис. 6б), амплитуда светорассеяния значительно увеличивается и метод кумулянтов показывает унимодальное распределение частиц по размерам.

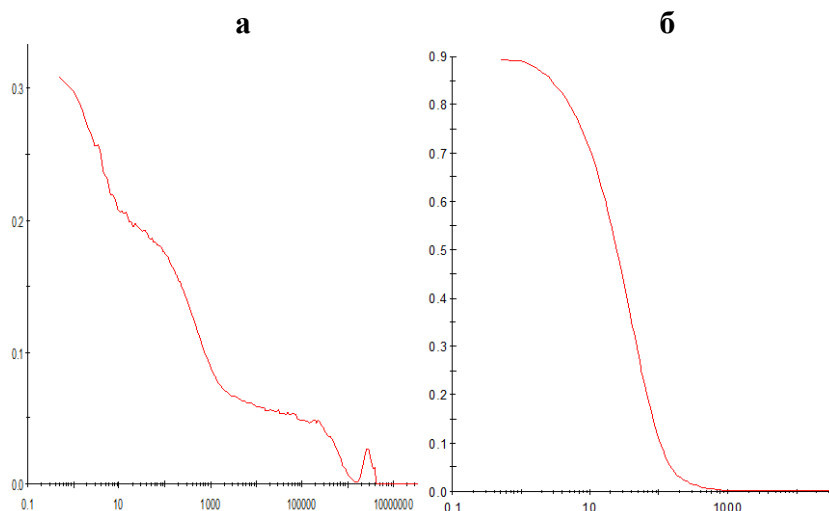


Рис. 6. Графики кросс-корреляционной функции для системы L-ЦМЭГ/ AgNO_3 при соотношениях прекурсоров 1 – 0.75 – а и 1 – 1.25 – б соответственно

В ацетатной системе (Рис. 7) результаты похожи, однако только образцы в соотношениях исходных реагентов 1 – 1.75 и 1 – 2 (Рис. 8) имеют нормальную кросс-корреляционную функцию (Рис. 8). Результаты ДРС имеют хорошую корреляцию с данными ЭРС: размеры наночастиц для нитратной системы (1 – 1.75) около 20 нм., а для ацетатной при таком же соотношении прекурсоров – около 100 нм и они более полидисперсны, при этом значение дзета-потенциала выше для нитратной системы, что объясняется более высокой плотностью заряда на поверхности более мелких частиц.

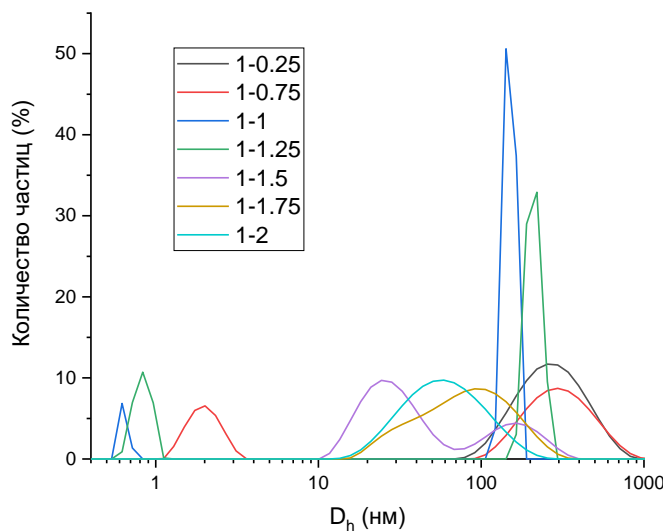


Рис. 7. Распределение частиц по размерам в системе L-ЦМЭГ/ AgOOCCH_3

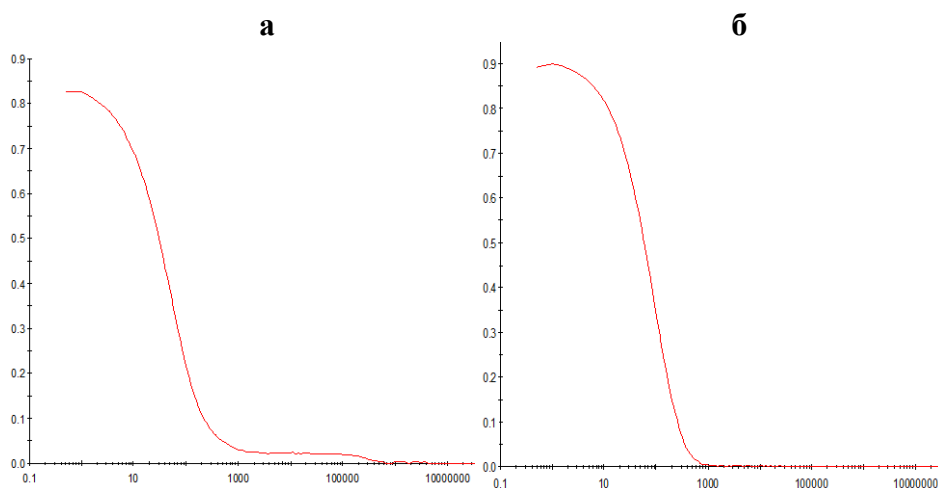


Рис. 8. Графики кросс-корреляционной функции для системы L-ЦМЭГ/AgOOCCH₃ при соотношениях прекурсоров 1 – 1,5 – **а** и 1 – 1,75 – **б** соответственно

Согласно Рис. 9 видно, что увеличение концентрации соли серебра ведет к падению кислотности раствора, что косвенно указывает на замещение ионов водорода у SH-группы ионами серебра. Однако в ацетатной системе зависимость отличается от нитратной тем, что, при концентрации ионов серебра более 3 мМ водородный показатель растет (Рис. 9б). Кислотность раствора в данном случае определяется образующимися азотной и уксусной кислотой, одна из которых сильная, а другая слабая.

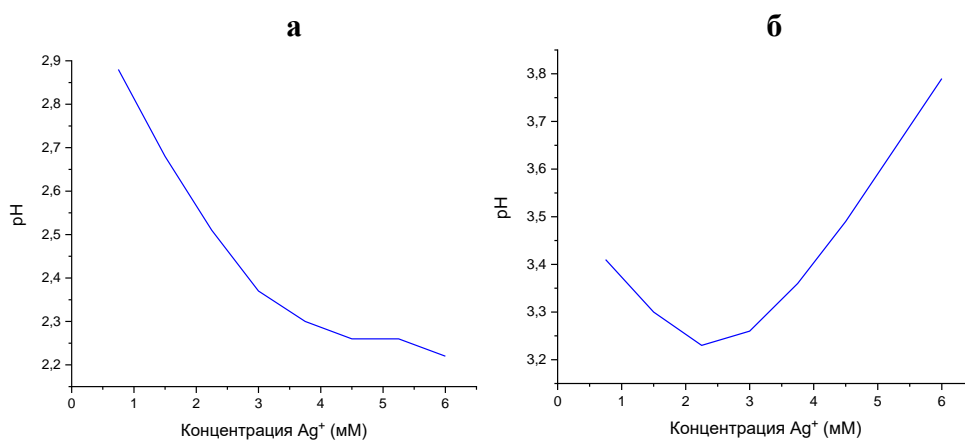


Рис. 9. Зависимость рН от концентрации ионов серебра для системы L-ЦМЭГ/AgNO₃ – **а** и L-ЦМЭГ/AgOOCCH₃ – **б**

Данные ПЭМ были получены предварительно только для образцов с соотношением прекурсоров 1 – 0.75 (Рис. 10). Частицы нитрата серебра (контроль) характеризуются высокой полидисперсностью и имеют близкую к сферической форму без четко выраженной огранки, размеры наночастиц варьируются от 5 до 40 нм, наблюдаются также крупные агрегаты, достигающие размеров 1 мкм. По поверхности сетки исследуемые частицы распределены неравномерно, видны области с высокой концентрацией наночастиц, а также участки с единичными, относительно изолированными частицами. Наночастицы в системе L-ЦМЭГ/AgNO₃ имеют сферическую форму без выраженной огранки, размер частиц колеблется от 6 до 60 нм, некоторые частицы достигают размера около 200 нм. По поверхности сетки исследуемые наночастицы распределены неравномерно, располагаются в основном по границам растворителя. Частицы в системе L-ЦМЭГ/AgOOCCH₃ характеризуются выраженной полидисперсностью и склонностью к агрегации. Основная масса частиц имеет близкую к сферической форму без выраженной огранки, размер отдельных частиц составляет порядка 5 – 15 нм. Распределение частиц по поверхности углеродной подложки неравномерное, встречаются как отдельные изолированные наночастицы, так и агломераты неправильной формы с характерными размерами от десятков до сотен нанометров, вплоть до 200 нм.

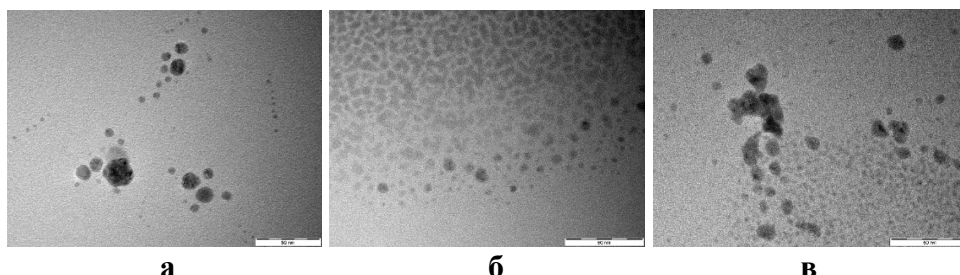


Рис. 10. ПЭМ-изображения для AgNO₃ – а, L-ЦМЭГ/AgNO₃ – б и L-ЦМЭГ/AgOOCCH₃ – в. Масштаб – 50 нм

По данным дифрактограмм можно говорить о полностью аморфных нитрате серебра и нитратной системе, в то время как в ацетатной наблюдаются рефлексы, которые указывают на кристаллические включения, предположительно наночастицы серебра.

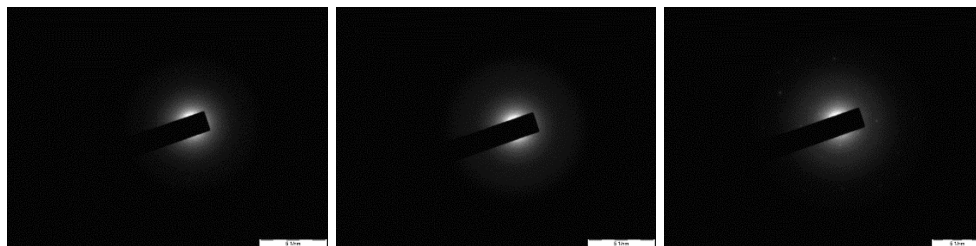


Рис. 11. Дифрактограммы для AgNO_3 – а, L-ЦМЭГ/ AgNO_3 – б и L-ЦМЭГ/ AgOOCCH_3 – в. Масштаб – 5 нм

Информация о финансовой поддержке

Информация отсутствует.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных им конкурирующих интересов, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

Список литературы

1. D.V. Vishnevetskii, D.V. Averkin, A.A. Efimov, A.A. Lizunova, O.V. Shamova, E.V. Vladimirova, M.S. Sukhareva, A.R. Mekhtiev // L-cysteine and N-acetyl-L-cysteine mediated synthesis of nanosilver-based sols and hydrogels with antibacterial and antibiofilm properties // *J. Mater. Chem. B*, 2023, 11, 5794
2. D.V. Vishnevetskii, E.E. Polyakova, Y.V. Andrianova, A.R. Mekhtiev, A. Ivanova, D.V. Averkin, V.G. Alekseev, A.A. Bykov, M.G. Sulman // L-Cysteine/Silver Nitrate/Iodate Anions System: Peculiarities of Supramolecular Gel Formation with and Without Visible-Light Exposure // *Gels*, 2024, 10, 809.
3. D.V. Vishnevetskii, F.A. Metlin, E.E. Polyakova, Y.V. Andrianova, A.R. Mekhtiev, A. Ivanova, D.V. Averkin // Preparation of Composite Hydrogels Based on Cysteine–Silver Sol and Methylene Blue as Promising Systems for Anticancer Photodynamic Therapy // *Gels*, 2024, 10, 577.
4. D.V. Vishnevetskii, A.R. Mekhtiev, D.V. Averkin, E.E. Polyakova // Cysteine–Silver–Polymer Systems for the Preparation of Hydrogels and Films with Potential Applications in Regenerative Medicine // *Gels*, 2023, 9, 924.

Об авторах:

БУРЛАКОВ Егор Сергеевич – аспирант 1 года обучения кафедры аналитической и неорганической химии Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35), e-mail: EGOR6427@GMAIL.COM, SPIN-КОД: 6623-3001, PИИЦ AUTHOR ID: 1336189.

СЕМИХИНА Анастасия Игоревна – студент 3 курса бакалавриата кафедры физической химии Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35); e-mail: nsemixina@bk.ru

ВИШНЕВЕЦКИЙ Дмитрий Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35), e-mail: rickashet@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-1382-9451, SPIN-код: 2891-3298, РИНЦ Author ID: 1091139.

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – к.х.н., доцент, декан, заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии, Тверской государственной университет (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33), e-mail: Feofanova.MA@tversu.ru, SPIN-код: 6178-6092, РИНЦ Author ID: 511430.

The investigation of self-assembly processes in systems based on aqueous solutions of L-cysteine methyl ether and silver salts

E.S. Burlakov, A.I. Semikhina, M.A. Feofanova, D.V. Vishnevetskii

Tver State University, Tver

In this work, the effect of silver salts on the self-assembly process in an aqueous solution of L-cysteine methyl ester hydrochloride (L-CMEH) was studied using UV-visible spectroscopy, dynamic light scattering (DLS), electrophoretic light scattering (ELS), pH-metry and transmission electron microscopy (TEM). The nitrate and acetate systems were visually stable after 2 months of standing at rest in the absence of light, while the nitrite systems began to precipitate after a couple of days. The UV spectra do not show characteristic absorption bands, and there is no scattering region, indicating the stability and homogeneity of the samples. According to the zeta potential values, the samples with ratios of 1-1.5 and 1-1.75 in both systems are the most stable. The DRS results showed that a small number of nanoparticles are formed when there is a lack of silver ions, while an excess of silver ions is sufficient to determine the particle size. The results of the hydrogen index measurement are different for the acetate and nitrate systems. The data from the TEM and diffraction show that the obtained systems form amorphous polydisperse spherical nanoparticles with sizes from 5 to 60 nm, and some reach 200 nm.

Keywords: *L-cysteine methyl ester, silver nitrate, silver nitrite, silver acetate, self-assembly, nanostructured systems.*

Дата поступления в редакцию: 02.03.2026.

Дата принятия в печать: 09.03.2026.