

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.421.032.4

DOI 10.26456/vtchem2026.3.1

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА САМООРГАНИЗАЦИИ В ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ

Я.В. Андрианова, Д.В. Вишневецкий, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Аннотация. Методом УФ спектроскопии исследован процесс самоорганизации в цистеин-серебряном растворе (ЦСР) на основе низкоконцентрированных водных растворов L-цистеина и нитрата серебра. Установлено, что процесс самоорганизации или «созревание» ЦСР очень чувствителен к изменению температуры раствора. В процессе «созревания» ЦСР наблюдался симбатный рост полос поглощения 310 и 390 нм в УФ спектре. Эти полосы отвечают комплексам с переносом заряда при формировании супрамолекулярных цепей из молекул меркаптида серебра (МС), являющихся цвиттерионом в растворе. Исследована кинетика процесса самоорганизации в ЦСР при различных температурах. С использованием уравнения Аррениуса и экспериментальных данных рассчитана кажущаяся энергия активации процесса самоорганизации. Полученное значение энергии активации $\approx 98,88$ кДж/моль может свидетельствовать о формировании супрамолекулярных цепей из молекул МС за счет донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами.

Ключевые слова: L-цистеин, нитрат серебра, МС, ЦСР, УФ спектроскопия, кинетика самоорганизации, донорно-акцепторный механизм.

1. Введение

В настоящее время проявляется повышенный интерес к исследованию процессов самоорганизации наноразмерных структур в растворах [1]. Эта проблема находится в сфере интересов коллоидной и супрамолекулярной химии, а также физики неупорядоченных структур. Ее актуальность и фундаментальность обусловлены тем, что она охватывает закономерности формирования таких важнейших объектов, как мицеллы, липосомы, мембраны, кластеры, физические гели и др. Особенностью перечисленных объектов является отсутствие прочных химических связей между взаимодействующими компонентами, а в качестве движущей силы формирования соответствующих структур выступают слабые электростатические взаимодействия, гидрофобные эффекты, донорно-акцепторные и водородные связи. Особое место

среди указанных объектов занимают низкоконцентрированные физические гели. Таких молекулярных систем совсем немного.

Одной из таких систем является тиксотропный супрамолекулярный гидрогель, полученный нами впервые на основе низкоконцентрированного водного раствора L-цистеина и нитрата серебра – цистеин-серебряный раствор (ЦСР) [2]. Повышенный интерес к указанной системе понятен: во-первых, гидрогель является уникальной модельной системой для изучения процессов самоорганизации в разбавленном водном растворе (концентрация 0,01%), во-вторых, может служить матрицей для создания различных медицинских препаратов, поскольку исходные компоненты являются биологически активными, не токсичными, проявляют антибактериальные и регенерирующие свойства [3,4].

Нами было установлено также [3,4], что процесс самоорганизации в ЦСР сопровождается появлением и ростом интенсивности двух полос поглощения на длинах 310 и 390 нм в УФ спектре, а их природа обусловлена появлением комплексов с переносом заряда за счет донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами МС, образующимися в результате смешивания двух водных растворов L-цистеина и нитрата серебра [5].

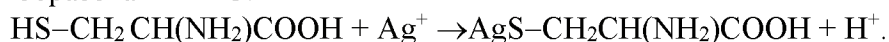
Целью настоящей работы являлось проведение кинетических исследований и определение энергии активации процесса самоорганизации в ЦСР с помощью метода УФ спектроскопии.

2. Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись водные растворы L-цистеина и нитрата серебра. Для получения ЦСР смешивали водные растворы исходных компонентов в концентрациях 0,01 М таким образом, чтобы выполнялось определенное соотношение концентраций исходных веществ $C_{AgNO_3}/C_{cys}=1,25$ [3,4]. При таком соотношении концентраций не происходило выпадение осадка. Свежеприготовленный ЦСР в кварцевой кювете толщиной поглощающего слоя 1 мм помещали в термостатируемую приставку Пельтье УФ спектрометра «Evolution Array» фирмы Thermo Scientific при заданной температуре и наблюдали за скоростью изменения интенсивности полос поглощения 310 и 390 нм. Признаком завершения процесса самоорганизации служило прекращение роста интенсивности полос, а исследуемый раствор из мутного становился прозрачным. В результате предварительных испытаний с помощью программы «VISIONCollect» были установлены временные интервалы записи УФ спектра в диапазоне длин волн от 250 до 430 нм при заданной температуре: для 10, 15 и 25⁰С – 10 мин; для 35 и 45⁰С – 1 мин и для 50 и 55⁰С – 15 сек. Термостатирование раствора осуществляли в специализированной приставке Пельтье для УФ спектрометра.

3. Результаты исследования

Ранее с помощью метода ИК спектроскопии нами было установлено [2-4], что в начальный момент при смешивании водных растворов L-цистеина и нитрата серебра практически мгновенно происходило образование молекул меркаптида серебра (МС). В ИК спектре исчезала полоса поглощения при 2544 см^{-1} , отвечающая тиольным SH-группировкам в цистеине. При этом водный раствор подкислялся за счет выделения катионов водорода в результате замены атомов водорода на атомы серебра в тиольной группировке цистеина при образовании МС:



В начальный момент при сливании двух водных растворов образовывался мутный смешанный раствор, однако затем при нахождении в состоянии покоя он постепенно просветлялся (рис. 1).



Рис.1. Иллюстрация процесса «созревания» ЦСР: 1 – через 1 мин после смешивания, 2 – через 280 мин нахождения раствора в состоянии покоя при $T=25^\circ\text{C}$.

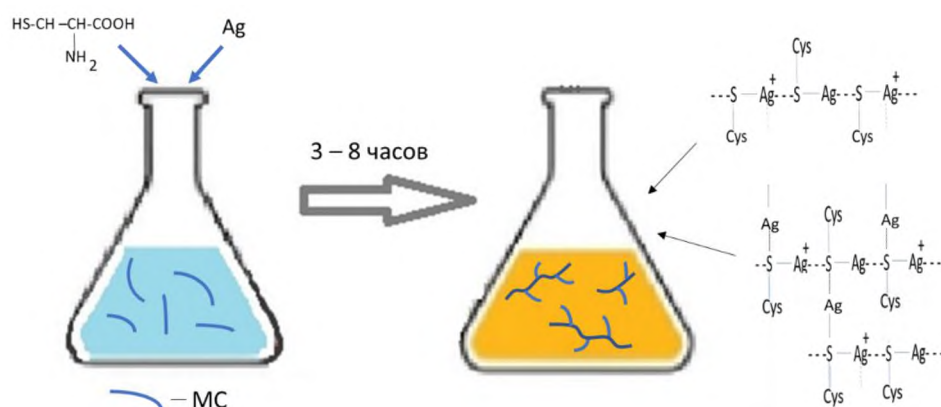


Рис.2. Схематическое представление образования супрамолекулярных цепочек из молекул МС в ЦСР

Как было ранее показано [3], при нахождении раствора в состоянии покоя его просветление происходило в результате процесса самоорганизации. В смешанном растворе формировались супрамолекулярные цепочки из молекул МС за счет донорно-акцепторного взаимодействия между атомами серы и серебра. Избыточное серебро также участвовало в формировании супрамолекулярных цепочек (рис. 2). Доказательством формирования супрамолекулярных цепей служило появление и рост интенсивности УФ полос поглощения при 310 и 390 нм, отвечающих комплексам с переносом заряда при формировании супрамолекулярных цепей (рис. 3). Изменение интенсивности обеих полос происходило симбатно.

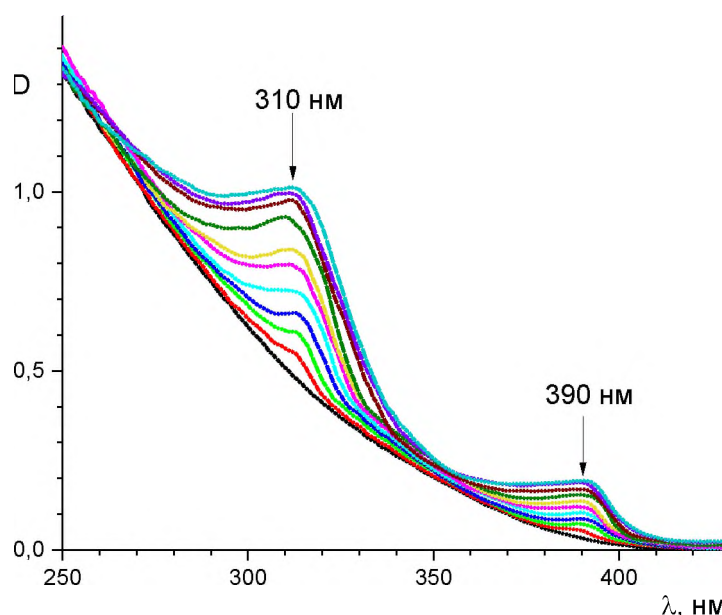


Рис. 3. Изменение интенсивности УФ полос поглощения при 310 и 390 нм в зависимости от времени нахождения ЦСР в состоянии покоя при $T=25^{\circ}\text{C}$ от начального (черный цвет) до конечного состояния $t=280$ мин (голубой цвет).

Представляет интерес проведение кинетических исследований процесса самоорганизации в ЦСР при различных температурах с целью определения энергии активации процесса. Энергию активации процесса самоорганизации ЦСР рассчитывали по уравнению Аррениуса:

$$k=k_0 \cdot \exp(-E_a/RT),$$

где T – абсолютная температура в $^{\circ}\text{K}$, k – константа скорости реакции, k_0 – предэкспонента, E_a – энергия активации процесса, R – газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж/моль}^{\circ}\text{K}$. Для изучения процесса самоорганизации была выбрана УФ полоса поглощения при 310 нм , как наиболее интенсивная. Ее интенсивность характеризует число донорно-акцепторных связей в образующихся супрамолекулярных цепях из молекул МС. Изучение кинетики процесса осуществляли в диапазоне температур от 10 до 45°C . При приближении к нулевой температуре процесс самоорганизации резко тормозился, а при температурах выше 45°C процесс самоорганизации практически мгновенно. Нам удалось получить кинетические зависимости изменения интенсивности полосы 310 нм при температурах $10, 15, 25, 28, 35, 45$ и 55°C . Рис. 4 демонстрирует кинетику изменения интенсивности полосы поглощения 310 нм в процессе созревания ЦСР при температуре 25°C .

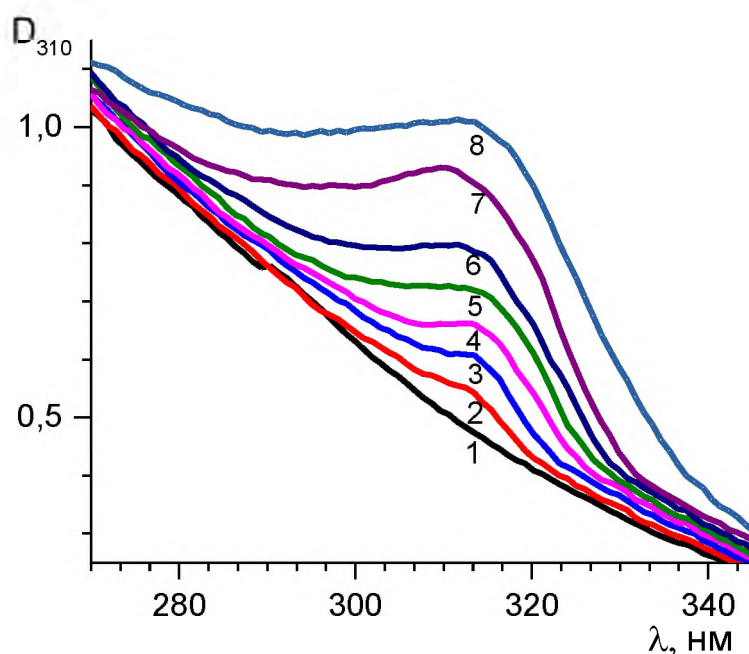


Рис. 4. Изменение интенсивности полосы поглощения 310 нм в ЦСР в зависимости от времени нахождения ЦСР в покое при $T=25^{\circ}\text{C}$: 1 - 1; 2 - 30; 3 - 60; 4 - 90; 5 - 120; 6 - 150; 7 - 210 и 8 - 280 мин.

Подобные изменения в УФ спектре наблюдались и при других температурах. Было отмечено, что чем выше температура опыта, тем быстрее протекал процесс самоорганизации. Кинетика изменения оптической плотности УФ полосы поглощения при различных

температурах представлена на рис. 5. Из рисунка видно, что кинетические кривые изменения оптической плотности нельзя описать уравнением реакции 1-го порядка, то есть экспоненциальным законом, особенно при температурах выше 35 °С. Поэтому, используя уравнение Аррениуса, можно определить только кажущуюся энергию активации, причем с большой погрешностью, поскольку удалось получить кинетические кривые в очень узком температурном диапазоне. Тем не менее такой прием часто используется для качественной характеристики протекающих кинетических процессов.

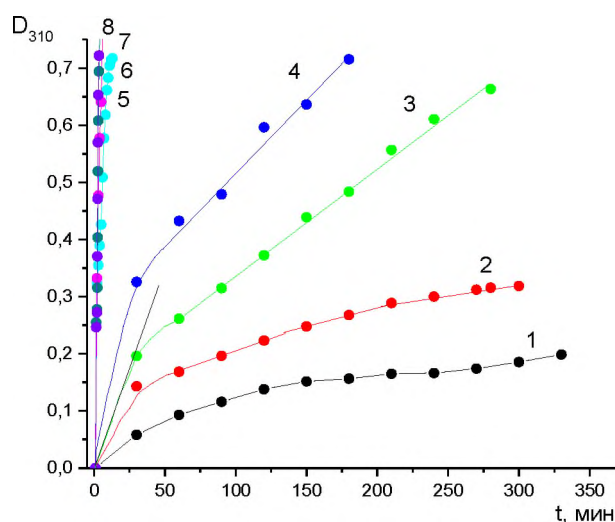


Рис. 5. Кинетическая зависимость оптической плотности УФ полосы поглощения 310 нм при различных температурах: 1 – 10, 2 – 15, 3 – 25, 4 – 28, 5 – 35, 6 – 45, 7 – 50 и 8 – 55 °С

Константу скорости реакции k определяли как тангенс угла наклона касательной, проведенной из начала координат кинетической зависимости оптической плотности при заданной температуре (см. рис. 5, кривая 4). Подобным образом были определены константы скорости реакции процесса самоорганизации для всех исследуемых температур.

На рис. 6 представлена зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной абсолютной температуры ($1/T$). Видно, что экспериментальные точки укладываются на прямую. В соответствии с уравнением Аррениуса его можно записать как

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT.$$

Зная тангенс угла наклона прямой на рис. 6, можно определить кажущуюся энергию активации процесса самоорганизации в ЦСР. Грубые оценки показали, кажущаяся энергия активации процесса составляет $E_a \approx 98,88$ кДж/моль.

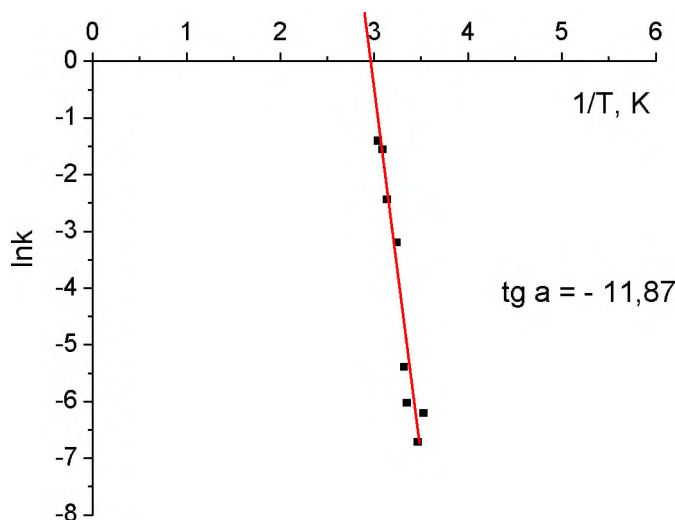


Рис. 6. Зависимость константы скорости от температуры ($1/T$)

Зная тангенс угла наклона прямой на рис. 6, можно определить кажущуюся энергию активации процесса. Грубые оценки показали, что кажущаяся энергия активации процесса созревания составляет $E_a \approx 98,88$ кДж/моль.

4. Выводы

Таким образом, в результате выполненных кинетических исследований установлено, что процесс самоорганизации в ЦСР очень чувствителен к малейшим изменениям температуры окружающей среды. С ростом температуры значительно увеличивается скорость реакции самоорганизации в ЦСР. Тем самым можно регулировать этот процесс путем изменения температуры и времени опыта. С ростом температуры максимальное значение оптической плотности полосы 310 нм, свидетельствующее о числе донорно-акцепторных взаимодействий, достигается за более короткий промежуток времени. Рассчитанное значение энергии активации процесса созревания ЦСР свидетельствует об участии межмолекулярных взаимодействий (скорее всего координационных донорно-акцепторных, превалирующих над остальными типами взаимодействий) в процессе «созревания» ЦСР. Изменение концентрации влияет на значение интенсивности

оптической плотности исследуемой полосы поглощения. Однако, на дальнейший процесс гелеобразования уменьшение концентрации в 3 раза не влияет.

Список литературы

1. Mubashar Ilyas, Sabahat Imran, Maroof Ahmad Khan, Zia Ahmad, Aaysha Ihsan, Salman Qadir, Afsheen Saba Supramolecular hydrogels: A versatile and sustainable platform for emerging energy materials // *J. of Molecular Liquids*. V. 401, 2024, 124629. doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124629.
2. П. М. Пахомов, М. М. Овчинников, С. Д. Хижняк, М. В. Лавриенко, W. Nierling, M. D. Lechner, Коллоид. журн., 2004, 66, 73 [P. M. Pakhomov, M. M. Ovchinnikov, S. D. Khizhnyak, M. V. Lavrienko, W. Nierling, M. D. Lechner, Russ. *Colloid J.*, 2004, 66-70. doi.org/10.1023/B:COLL.0000015059.50285.e9].
3. П.М. Пахомов, М.М. Овчинников, С.Д. Хижняк, О.А. Рощина, П.В. Комаров Супрамолекулярный гидрогель медицинского назначения на основе L-цистеина и ионов серебра. // *Высокомолек. соед.* 2011. серия А. Т.53, №.9. С.1574-1581. [524.P. M. Pakhomov, M. M. Ovchinnikov, S. D. Khizhnyak, O. A. Roshchina, and P. V. Komarov. A Supramolecular Medical Hydrogel Based on L_Cysteine and Silver Ions. // *Polymer Science, Ser. A*, 2011, V. 53, N9, P. 820–826. doi.org/10.1134/S0965545X11090094].
4. П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.В. Комаров. Супрамолекулярные гели (монография). Тверь: ТвГУ. 2011. 269с. ISBN 978-5-7609-0692-2.
5. S.D. Khizhnyak, P.V. Komarov, M.M. Ovchinnikov, L.V. Zherenkova and P.M. Pakhomov. 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. doi: 10.1039/C7SM00772H.

Об авторах:

АНДРИАНОВА Яна Вячеславовна - ассистент, ведущий инженер кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета», (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35), e-mail: nuri-chan-87@mail.ru, SPIN-код: 6135-7603, AuthorID: 846970.

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.

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета», (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35), e-mail:

Khizhnyak.SD@tversu.ru, ORCID-0000-0002-6617-0841 SPIN-код:
4512-5715, AuthorID: 57758

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35), e-mail: Pakhomov.PM@tversu.ru, ORCID-0000-0002-2303-1913, SPIN-код 4060-8967, AuthorID: 42897.

INVESTIGATION OF THE KINETICS OF THE SELF-ORGANIZATION PROCESS IN A CYSTEINE-SILVER SOLUTION

Y.V. Andrianova, D.V. Vishnevetskii, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov

Tver State University, Tver

Abstract. The self-organization process in a cysteine-silver solution (CSS) prepared from dilute aqueous solutions of L-cysteine and silver nitrate was investigated using UV spectroscopy. It was found that the self-organization process, or "maturation", of the CSS is highly sensitive to changes in solution temperature. During the maturation process, a concomitant increase in the absorption bands at 310 and 390 nm was observed in the UV spectrum. These bands correspond to charge-transfer complexes formed during the assembly of supramolecular chains from silver mercaptide (SM) molecules, which exist as zwitterions in solution. The kinetics of the self-assembly process in the SM system were investigated at various temperatures. The apparent activation energy of the self-assembly process was calculated using the Arrhenius equation and experimental data. The obtained activation energy value of approximately 98.88 kJ/mol suggests the formation of supramolecular chains from SM molecules driven by donor-acceptor interactions between the molecules.

Keywords: *L-cysteine, silver nitrate, MS, CSS, UV spectroscopy, self-organization kinetics, donor-acceptor mechanism.*

Дата поступления в редакцию: 08.07.2026.
Дата принятия в печать: 13.07.2026.