

// *Biotechnology Advances*. – 2020. – V.38. – P.107382.  
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.04.004>.

4. Мухидинов, З.К., Пектин-основа для создания функциональной пищи. / Мухидинов З.К., Бобокалонов Д.Т., Усманова С.Р. // *Душанбе*. 2019.

5. Shamsara, O. Development of double layered emulsion droplets with pectin/  $\beta$ -lactoglobulin complex for bioactive delivery purposes. / Shamsara O., Jafari S.M., Muhidionv Z.K. // *Journal of Molecular Liquid*. – 2017. – V.243. – P.144-150.

УДК 577.1:543.422.27

А.А. Баранник, С.Д. Хижняк, А.И. Иванова, П.М. Пахомов  
Тверской Государственный Университет, Тверь, Россия

## ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ L-ЦИСТЕИНА - НИТРАТА СЕРЕБРА – ИОДИДА КАЛИЯ

Супрамолекулярные гидрогели на основе низкомолекулярных соединений (аминокислот и их производных), образующиеся за счет различного рода межмолекулярных взаимодействий нековалентного характера, продолжают оставаться в фокусе внимания исследователей благодаря потенциальному применению в биомедицине, фармакологии и т.д. Гелеобразование в таких системах может быть инициировано различными факторами, например, добавкой электролита, изменением рН и др. Целью данной работы является изучение механизма гелеобразования в низкоконцентрированных водных растворах аминокислоты L-цистеин (L-Cys), нитрата серебра и иодида калия. Авторам удалось получить прозрачные, устойчивые во времени гидрогели (рис. 1) по так называемому одностадийному методу – путем смешения в определенной последовательности растворов исходных компонентов [1, 2]. Учитывая высокое сродство ионов серебра к иодид-ионам, сам факт получения устойчивых во времени гидрогелей, содержащих L-Cys,  $\text{AgNO}_3$  и KI, представляется явлением неординарным. В об-

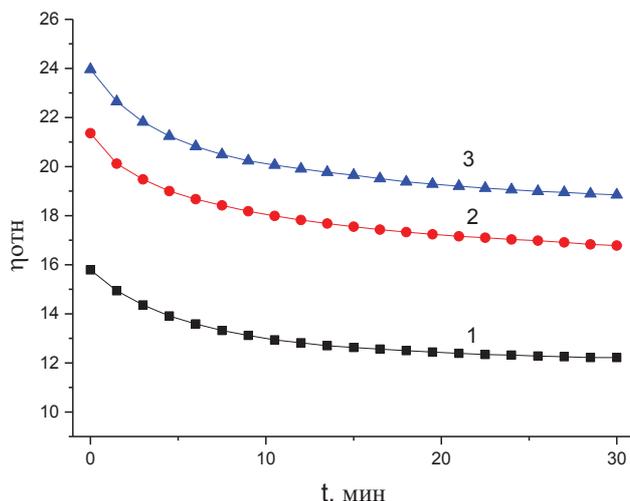


**Рисунок 1 - Фотографии  
L-Cys- $\text{AgNO}_3$ -KI образцов с различным  
молярным соотношением  
 $\text{Ag}^+/\text{L-Cys}$ : 2,0; 1,67; 1,33  
(слева направо),  $C_{\text{KI}} = 0,75$  мМ,  
 $C_{\text{Cys}} = 3,0$  мМ**

сродство ионов серебра к иодид-ионам, сам факт получения устойчивых во времени гидрогелей, содержащих L-Cys,  $\text{AgNO}_3$  и KI, представляется явлением неординарным. В об-

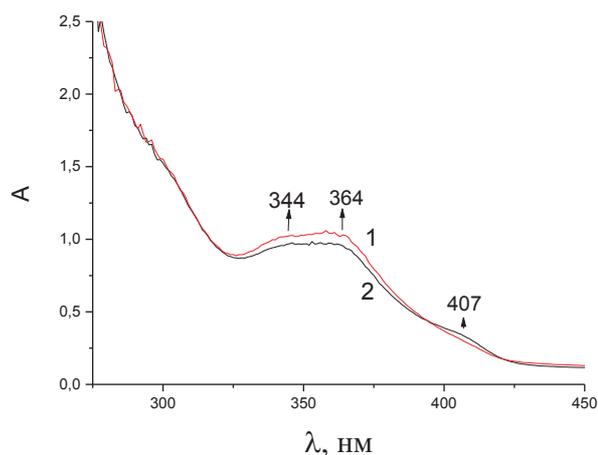
разцах при постоянном содержании аминокислоты варьировали концентрацию нитрата серебра, при этом молярное соотношение компонентов  $\text{Ag}^+/\text{Cys}$  изменяли в интервале 1.5–2.0, концентрация KI составляла 0.75 мМ.

В результате исследований было установлено, что прочность гидрогелей и их стабильность во времени зависит от содержания  $\text{AgNO}_3$ . Кинетику формирования супрамолекулярной 3D сетки исследовали с помощью вибрационной вискозиметрии, результаты показаны на примере одного образца (рис. 2). Из рисунка видно, что с течением времени (7, 14, 21 день) относительная вязкость образца растет (кривые 1-3), хотя в процессе измерений вязкость гидрогелей падает из-за частичного разрушения межмолекулярных контактов между фрагментами пространственной гелевой сетки вследствие вибраций сенсоров. При этом все гелеобразцы проявляют тиксотропию – способность восстанавливать структуру после разрушения.



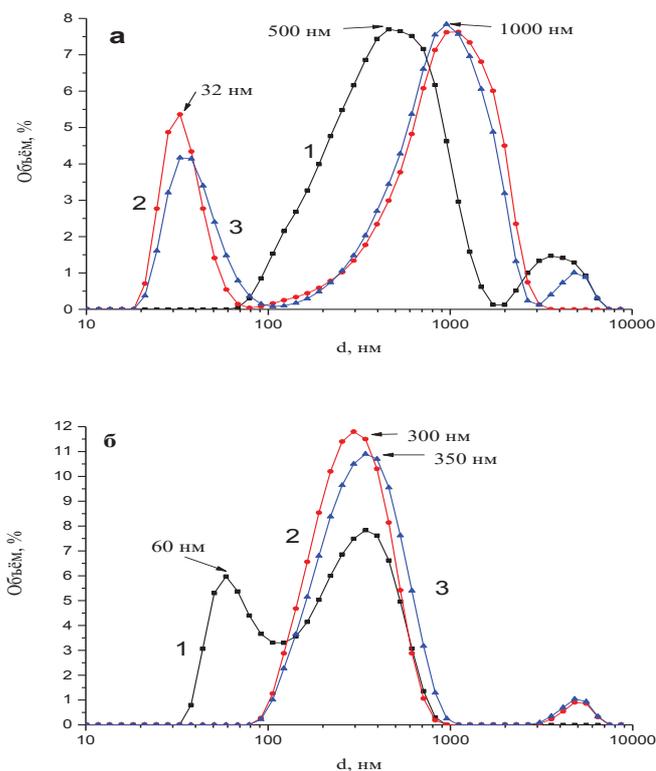
**Рисунок 2 - Зависимость относительной вязкости L-Cys-AgNO<sub>3</sub>-KI гидрогеля ( $\text{Ag}^+/\text{L-Cys} = 1.67$ ) от времени: 1 – 1 день, 2 – 8 дней, 3 – 14 дней. T = 20°C**

Электронные спектры Cys-AgNO<sub>3</sub>-KI образцов с разным содержанием нитрата серебра показаны на рис. 3. Следует обратить внимание на различия в поглощении образцов с разным молярным соотношением  $\text{Ag}^+/\text{L-Cys}$  в диапазоне ~340-364 нм. Согласно нашим предположениям эти изменения есть результат протекания двух параллельных взаимодействий:  $\text{Ag-S}$  и  $\text{Ag-I}$  и образования супрамолекулярных цепочечных кластеров двух типов:  $[(-\text{Ag-S(R)}-)]_n \text{Ag}$  и  $[(-\text{Ag-S(R)}-)]_n \text{Ag I}$ , где R – остаток L-Cys. Увеличение концентрации  $\text{AgNO}_3$  приводит к появлению полосы поглощения ~407 нм, что связано с формированием наночастиц серебра в образце с максимальным содержанием ионов серебра.



**Рисунок 3 - Электронные спектры L-Cys-AgNO<sub>3</sub>-KI образцов через 2 дня после синтеза в зависимости от молярного соотношения Ag<sup>+</sup>/L-Cys: 1.67 (1), 2.0 (2). C<sub>L-Cys</sub> = 3.0 мМ, C<sub>KI</sub> = 0.75 мМ**

Экспериментальные данные, полученные с помощью метода динамического светорассеяния (рис. 4), позволяют наглядно увидеть, как в системе меняются размеры агрегатов в зависимости от соотношения Ag<sup>+</sup>/L-Cys.



**Рисунок 4 - Распределения частиц по размерам в зависимости от времени (0 мин - 1, 15 мин - 2, 30 мин - 3) в L-Cys-AgNO<sub>3</sub>-KI системах с разным молярным соотношением Ag<sup>+</sup>/L-Cys: а - 1.5, б - 1.83. C<sub>Cys</sub> = 1.5 мМ**

Можно заметить, что при увеличении концентрации  $\text{AgNO}_3$  в системе уменьшаются размеры агрегатов, формируются более компактные агрегаты (рис. 4б), система становится более однородной. Важно помнить, что эти структурные изменения в образцах протекают на фоне конкурентных реакций между ионами серебра кластерных цепочек меркаптида серебра и избыточного серебра с атомами серы и иодид-анионами. В результате в системах формируются различного типа фрагменты гель-сетки, что подтверждается данными УФ спектроскопии.

Формирование пространственной гель-сетки и наночастиц в гидрогелях подтверждается данными просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. На ПЭМ фотографии гидрогеля (рис. 4а) мы видим сильно развитую сетку пересекающихся волокон, в структуру которых встраиваются мелкие наночастицы, размер которых варьируется. СЭМ изображения также подтверждают наличие НЧС как структурных элементов 3D сетки (рис. 4б) [1].

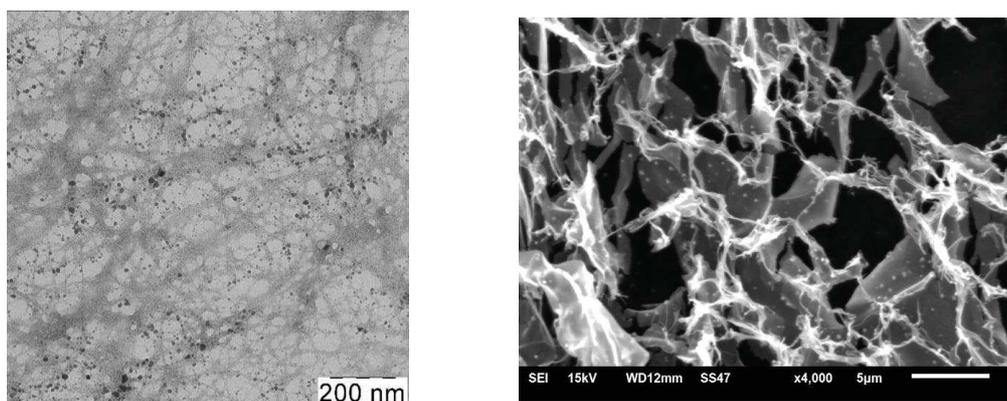


Рисунок 5 - ПЭМ (а), СЭМ (б) изображения L-Cys-AgNO<sub>3</sub>-KI гидрогеля ( $\text{Ag}^+/\text{L-Cys} = 1.83$ )

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Баранник А.А., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Пахомов П.М. Гелеобразование в цистеин-серебряном растворе, инициированное иодид-анионом. Вестник Тверского Государственного Университета, серия “Химия” №4(50), 2022, с. 132-142.
2. Овчинников М.М., Лагусева В.С., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Одностадийный метод желирования L-цистеин-серебряных растворов. Вестник Тверского государственного университета, Серия: Химия, 2017, №4. С. 135-145.

*Работа выполнена на оборудовании лабораторий спектроскопии и электронной микроскопии ЦКП ТвГУ.*