

**ПРОЦЕССЫ САМОСБОРКИ В ВОДНЫХ
L-ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНЫХ РАСТВОРАХ,
ИНИЦИИРОВАННЫЕ ГАЛОГЕНИД-АНИОНАМИ**

Супрамолекулярные гели на основе низкомолекулярных соединений, например, аминокислот, могут быть получены в результате самосборки этих молекул за счет нековалентных взаимодействий, таких как водородное связывание, силы Ван-дер-Ваальса, электростатические взаимодействия и др. В результате формируются упорядоченные структуры, чаще всего волокна, которые при достижении определенной концентрации образуют сетку зацеплений, способную удерживать большой объем растворителя. Такие материалы интересны не только тем, что они являются альтернативой полимерным гелям, проявляют биосовместимость, способны к биодеградации, но и как новый класс материалов, которые реагируют на различные внешние воздействия – стимулы. Особое место среди стимулов, которые инициируют гелеобразование в таких системах, занимают соли, роль анионов которых особенно важна в различных биологических процессах. Гидрогели на основе аминокислоты L-цистеин (L-Cys) и нитрата серебра можно отнести к классу анион-чувствительных супрамолекулярных систем, гелеобразование в которых инициируется введением раствора электролита. Цель работы – изучение влияния галогенид-анионов – фторида и бромида – на процесс самосборки в водных растворах L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР). Известно, что ЦСР образует гидрогели с хлоридами различных металлов, однако такие гели не отличаются устойчивостью во времени и разрушаются через несколько дней после синтеза [1-2]. Для понимания механизма гелеобразования представляется интересным сравнить воздействие ближайших соседей хлорида: фторид- и бромид-анионов на процессы самосборки в ЦСР.

Цистеин-серебряный раствор получают смешением в определенной последовательности водных растворов L-Cys и AgNO_3 с концентрацией 0.01 М согласно методике [1-2], при этом молярное соотношение $\text{Ag}^+/\text{L-Cys}$ в растворе ЦСР составляет 1.25, концентрация L-Cys равна 3.0 мМ. Концентрация растворов галогенидов – 0.02 М.

Для исследования были приготовлены две серии образцов ЦСР с различным содержанием галогенид-ионов. На рис. 1 (а, б) показаны фотографии систем на основе ЦСР с разной концентрацией бромида калия. Оказалось, что в случае бромид-аниона мы имеем дело с быст-

ро протекающими процессами. Из рис. 1а мы видим, что в свежеприготовленных образцах, которые прозрачны, с увеличением содержания бромид-аниона происходит ослабление желтого окрашивания. Через 1 день в образцах происходит выпадение осадка, фазовое разделение не наблюдается только в образце с минимальным содержанием бромид-аниона и образце ЦСР, который показан для сравнения слева (рис. 1б). При этом в образцах с фторид-анионом за такое же время никаких внешних изменений не наблюдается (рис. 1с).



Рисунок 1 – Фото образцов ЦСР с разным содержанием галогенид-аниона (бромид – а, б, фторид – с): а – свежеприготовленные, б – через 1 день, $C_{\text{KBr}} = 0; 0.15; 0.20; 0.25; 0.30$ мМ (слева направо); с – через 1 день, $C_{\text{NaF}} = 0; 0.1; 0.20; 0.30$ мМ (слева направо).

Электронные спектры двух серий образцов (ЦСР- F^- и ЦСР- Br^-) представлены на рис. 2. Из рис. 2а видно, что введение в ЦСР фторид-аниона приводит (через 1 неделю) лишь к незначительному уменьшению поглощения в спектрах в области ~ 311 нм, которое по нашим предположениям связано с формированием в ЦСР супрамолекулярных кластерных цепочек, состоящих из молекул меркаптида серебра. Под воздействием бромид-аниона электронная конфигурация кластерных цепочек изменяется очень быстро; на рис. 2б показаны изме-

нения в спектрах бромидсодержащих образцов через 20 мин после добавления раствора KBr к ЦСР. Увеличение содержания Br^- сначала приводит к росту поглощения в области полос поглощения с максимумами ~ 315 и 393 нм, а при достижении некоторой критической концентрации бромид-аниона к полной перестройке электронной конфигурации супрамолекулярных цепочек $[(-\text{---Ag-S(R)}-\text{---})_n]$, где R – остаток L-Cys. Такие изменения в спектрах подтверждают предположение о протекании конкурентных взаимодействий $Ag-\text{---S}$ и $Ag-\text{---Br}^-$, которые приводят при определенных условиях к разрушению супрамономеров.

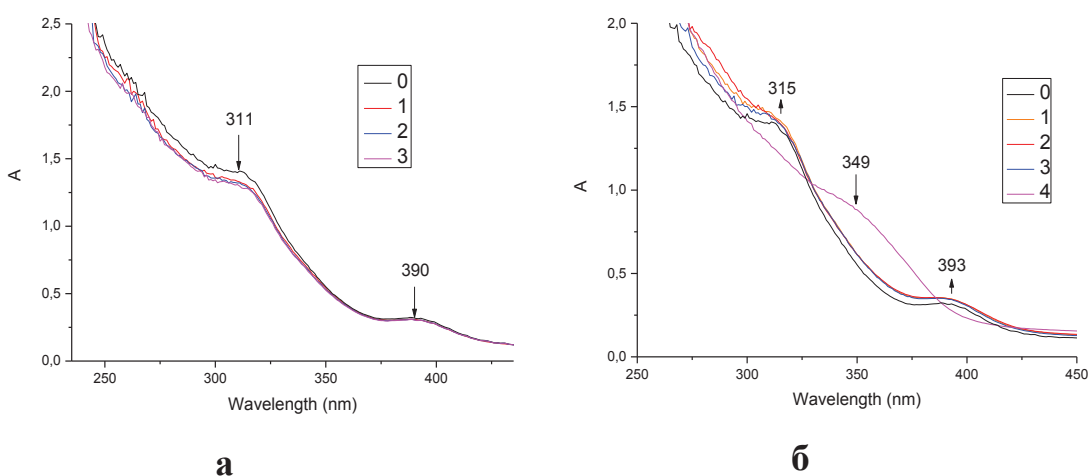


Рисунок 2 - Зависимость электронных спектров образцов ЦСР от концентрации галогенид аниона: а) ЦСР- F^- , C_{NaF} – 0; 0.1; 0.2; 0.3 мМ; б) ЦСР- Br^- , C_{KBr} – 0; 0.15; 0.20; 0.25; 0.30 мМ.

Существенные изменения в строении супрамолекулярных кластерных цепочек в цистеин-серебряном растворе, происходящие под влиянием бромид-аниона, подтверждаются результатами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Образцы для исследования были получены вымораживанием в жидком азоте растворов ЦСР с различным содержанием бромида калия. Образовавшийся осадок отделили с помощью центрифугирования, промыли бидистиллированной водой, высушили при температуре $30^{\circ}C$. На рис. 3 мы видим, как меняется морфология агрегатов в ЦСР при увеличении концентрации бромид-аниона. При низком содержании KBr кластерные цепочки ЦСР формируют агрегаты почти сферической формы (рис. 3а). Увеличение концентрации бромид-аниона приводит к разрыву супрамолекулярных цепочек, поскольку присутствующие в растворе избыточные ионы Ag^+ могут координироваться как с атомом серы молекул меркаптида

серебра, так и с бромид-анионом, образуя фрагменты: $[(-\text{Ag}-\text{S}(\text{R}))_n \text{Ag}] \text{Br}^-$. Рис. 3б демонстрирует частичное разрушение сферических агрегатов вследствие разрыва супрамолекулярных цепочек с образованием стержнеобразных фрагментов.

Таким образом, изучение воздействия различных галогенид-анионов на процессы, протекающие в ЦСР под их влиянием, – важный этап в понимании механизма самосборки и гелеобразования в системах на основе низкомолекулярных гелеобразователей (желаторов).

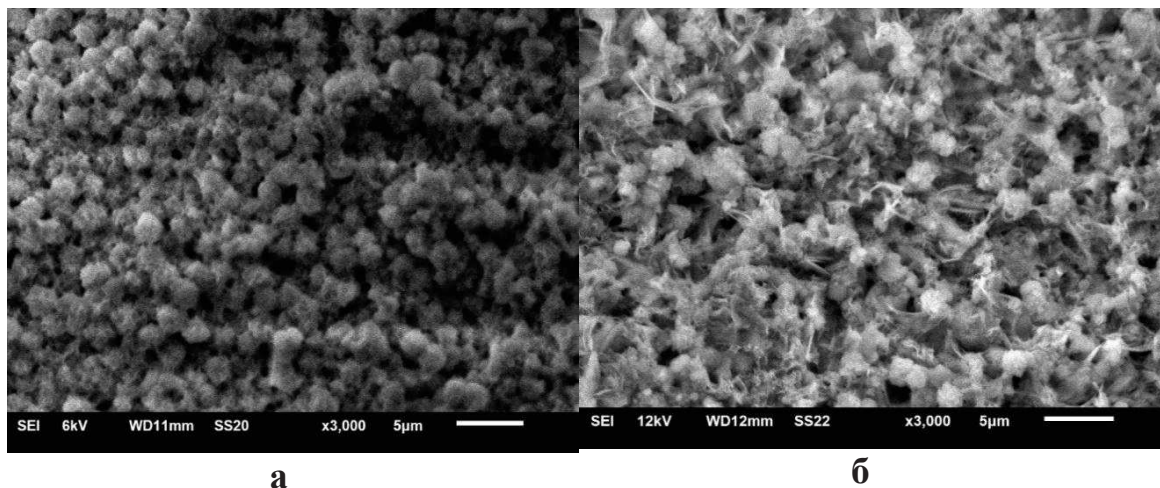


Рисунок 3 – СЭМ изображения вымороженных в жидком азоте образцов ЦСР с КВг: а – 0.1; б – 0.3 мМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианова Я.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. О процессе самоорганизации в водных цистеин-серебряных растворах под воздействием хлоридов металлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2016. №2. С. 99-107.

2. Адамян А.Н., Аверкин Д.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Процесс гелеобразования в водном растворе L-цистеина и ацетата серебра под воздействием сульфатов и хлоридов металлов. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2018. №3. С.52-65. DOI: 10.26456/vtchem7.

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