

УДК 577.1:543.422.27

**ВЛИЯНИЕ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПРОЦЕСС ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ
В ВОДНЫХ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНЫХ РАСТВОРАХ**© 2011 М.М. Овчинников¹, С.Д. Хижняк², П.М. Пахомов^{2*}¹Тверская государственная медицинская академия²Тверской государственный университет

Статья поступила 5 мая 2011 г.

С применением методов электронной микроскопии и динамического светорассеяния исследован процесс структурирования супрамолекулярной системы на основе водных растворов L-цистеина и нитрата серебра при разбавлении ее жидкими водорастворимыми неэлектролитами. Рассмотрен механизм гелеобразования.

Ключевые слова: L-цистеин, нитрат серебра, гидрогель, кластер, перколяция, супрамолекулярная структура.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема самосборки полимолекулярных структур в растворах очень актуальна, так как имеет отношение к формированию многих физико-химических и биологических объектов [1, 2]. Особое место среди них занимают растворы, способные к образованию гелей при низких концентрациях компонентов. Таких молекулярных систем известно немного. Нами была открыта новая система, способная структурироваться в гель при общей концентрации растворенных компонентов 0,015 мас.% [3, 4]. Система получена на основе L-цистеина (2-амино-3-меркаптопропионовой кислоты) и нитрата серебра и названа авторами L-цистеин-серебряным раствором (ЦСР). Этот раствор представляет уникальную модельную систему для изучения процессов самоорганизации в разбавленных растворах (концентрация 0,1 мас.% и ниже). Установлено, что процесс гелеобразования инициируется добавлением в раствор электролитов с определенными анионами [3, 4] или разбавлением раствора некоторыми водорастворимыми жидкими неэлектролитами [5]. Результаты работы по изучению гелеобразования в присутствии электролитов были представлены в докладе на XIV Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул в Челябинске в 2008 г. [6]. Целью настоящей работы являлось изучение процесса гелеобразования при разбавлении ЦСР неэлектролитами с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и динамического светорассеяния (ДСР).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы реактивы: серебро азотнокислое 99 % (Lancaster), L-цистеин 99 % (Acros), неэлектролиты квалификации ХЧ. В качестве неэлектролитов использовали водорастворимые спирты, ацетонитрил, ацетон, диметилсульфоксид, диоксан, уксусную кислоту.

В данной работе были исследованы L-цистеин-серебряные растворы, полученные из исходных смесей с отношением молярных концентраций нитрата серебра и L-цистеина, равным 1,25, и концентрация ЦСР выражается через аналитическую концентрацию серебра.

* E-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

Опыты по исследованию структурирования ЦСР неэлектролитами проводили по следующей схеме: к ЦСР приливали определенное количество неэлектролита, смесь энергично перемешивали встряхиванием и через 24 ч фиксировали наблюдаемый эффект.

Измерение интенсивности ДСР осуществляли с помощью установки, включающей Al-Sp81 гониометр и цифровой фотонный коррелятор-структуратор ALV-5000. В качестве источника света использовали He—Ne лазер (632,8 нм) мощностью 36 мВт, угол рассеяния составлял 90°. Образцы перед измерением центрифугировали в течение 20 мин со скоростью 10 000 оборотов в минуту. Все измерения выполняли при 25 °С.

Распределения ζ -потенциала и коэффициента диффузии образцов получено на анализаторе Zetasizer ZS (Malvern Instruments Ltd., Великобритания), в котором используется He—Ne лазер ($\lambda = 633$ нм) мощностью 4 мВт. Все измерения осуществляли при 25 °С.

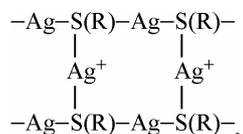
Анализ морфологии ЦСР выполняли в центре коллективного пользования "Просвечивающая электронная микроскопия" МГУ, используя электронный микроскоп Leo 912 AB OMEGA (Carl Zeiss, Германия).

Прочность гелей оценивали по характеру деформации столбика геля в пробирке при ее переворачивании на 180°. Определенному типу деформации присваивали соответствующий балл [7]. Так, если при переворачивании пробирки столбик геля не деформируется, балл = 5; если столбик геля деформируется, образуя куполообразный мениск, но при этом удерживается на месте, балл = 4; если гель медленно отрывается кусками, балл = 3; а если легко срывается, балл = 2; легко текущий гель характеризовали баллом 1.

Значения диэлектрической проницаемости водных растворов неэлектролитов рассчитывали в соответствии с данными справочника [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ЦСР, обладающий наиболее эффективной способностью к гелеобразованию, это — полимолекулярный ансамбль, получаемый в водном растворе при взаимодействии L-цистеина с нитратом серебра, молярная концентрация которого в 1,25 раза больше [3, 4]. Этот ансамбль существует только в растворе и его формирование происходит в несколько стадий. Процесс начинается с образования молекул меркаптида серебра (МС) $\text{Ag—S—CH}_2\text{—CH(NH}_2\text{)COOH}$ [9], которые ассоциируются в олигомерные цепочки, построенные из чередующихся атомов серебра и серы, $\text{—Ag—S(R)—Ag—S(R)—Ag—S(R)—}$, где R обозначает фрагменты молекулы L-цистеина: $\text{—CH}_2\text{—CH(NH}_3^+\text{)—COO}^-$. Образование олигомеров МС ранее обсуждалось в литературе [10]. При увеличении концентрации эти цепочки агрегируют с образованием осадка МС. Однако в присутствии избытка ионов серебра олигомерные цепочки ассоциируются, координируясь через присоединенные к атомам серы избыточные ионы серебра с образованием структуры



где атомы серы принадлежат разным цепочкам МС. Совокупность связанных между собой олигомерных цепочек МС образует кластер. В силу того факта, что на основе ЦСР можно получить гелевую структуру при малых концентрациях компонентов, кластеры должны объединяться в протяженные сетчатые структуры и иметь фрактальный характер [11, 12]. Соединение кластеров может осуществляться через цепочки МС (цепочки, проходящие через два кластера).

Действительно, в настоящей работе с помощью метода ПЭМ удалось установить (рис. 1), что высушенный раствор состоит из пересекающихся цепочек, образованных линейно координированными фрактальными кластерами (размером 5—8 нм). Эти кластеры имеют электронно-плотное ядро диаметром до 2,5 нм и диффузную оболочку, поскольку плотность вещества

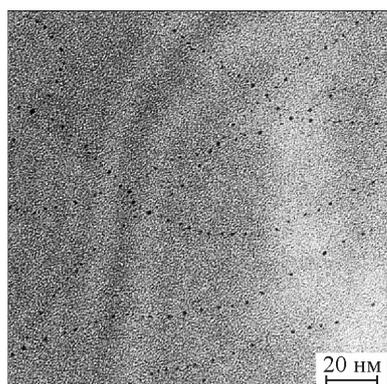


Рис. 1. Микрофотография ЦСР. Образец получен высушиванием раствора с концентрацией серебра 0,0375 мМ (концентрация в массовых процентах — 0,01 %)

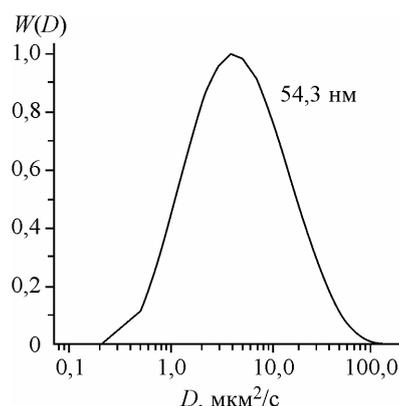


Рис. 2. Распределение коэффициента диффузии для ЦСР с исходной концентрацией компонентов $C_{AgNO_3} = 0,625$ мМ, $C_{Lcys} = 0,5$ мМ

в кластере падает при удалении от центра к периферии [11]. Образование в растворе сложных полимолекулярных структур было подтверждено также методом ДСР (рис. 2). Из рисунка видно, что в системе присутствуют рассеивающие центры с гидродинамическим радиусом ~50 нм, которые можно идентифицировать как ассоциаты кластеров или как фрагменты сеточных структур.

Цистеиновые фрагменты в цепочках должны иметь положительный заряд вследствие протонирования аминогруппы и частичной ионизации карбоксильной группы (для ЦСР с исходной концентрацией цистеина 3 мМ рН = 2,6). Как результат, цепочки МС, кластеры и кластерные агрегаты в целом приобретают положительный заряд. Поэтому кулоновское взаимодействие между зарядами цепочек и между кластерами, частично экранированное подвижными ионами (для ЦСР подвижными ионами являются протоны и нитрат-ионы), играет решающее значение при формировании структуры ЦСР. Существование в ЦСР кластерных структур, несущих положительный заряд, было зарегистрировано с помощью измерения электрокинетического потенциала частиц, присутствующих в растворе (рис. 3).

Отталкивание положительных зарядов растягивает цепочки и раздвигает их друг от друга в пространстве, занимаемом фрактальным кластером. А заряженные кластеры, отталкиваясь, располагаются при этом в цепочечные структуры, наблюдаемые на электронно-микроскопическом снимке.

Потенциальная энергия кулоновского взаимодействия заряженных кластеров, находящихся на расстоянии R друг от друга в растворе с концентрацией свободных ионов, равной c , описывается выражением [13]:

$$U(R) = (Z^2/\epsilon \cdot R) \cdot \exp(-R/r_D),$$

где Z — эффективный заряд кластера; ϵ — диэлектрическая проницаемость раствора; r_D — дебаевский радиус; для 1:1 электролита $r_D \sim (\epsilon/c)^{1/2}$.

Таким образом, ЦСР представляет собой совокупность фрагментов сеточных структур, образованных пересекающимися цепочками связанных фрактальных кластеров.

Как уже было отмечено, сеточные структуры ЦСР могут участвовать в дальнейшем процессе самосборки в более протяженные пространственные структуры (вплоть до образования непрерывной про-

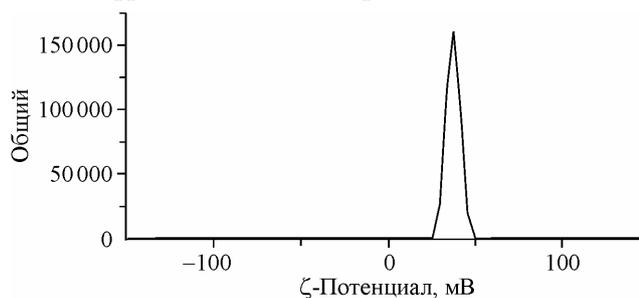


Рис. 3. Распределение ζ -потенциала для ЦСР с исходной концентрацией компонентов $C_{AgNO_3} = 0,375$ мМ, $C_{Lcys} = 0,3$ мМ

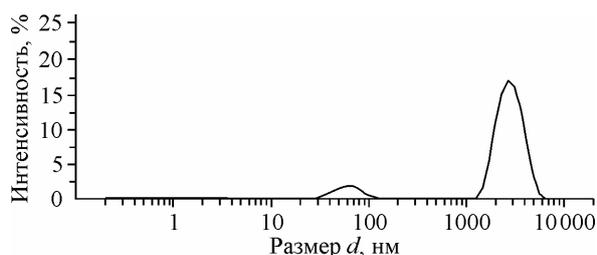


Рис. 4. Распределение коэффициента диффузии для ЦСР в водно-изопропанольном растворе, объемная доля спирта 80 %, концентрация компонентов $C_{\text{AgNO}_3} = 0,375$ мМ, $C_{\text{Lcys}} = 0,3$ мМ

странственной сетки) под воздействием вводимых в ЦСР электролитов и при разбавлении некоторыми жидкими водорастворимыми неэлектролитами.

Оказалось, что способностью формировать гелевую структуру обладают водорастворимые спирты, ацетонитрил, ацетон, диметилсульфоксид, диоксан, уксусная кислота. Этот ряд неэлектролитов охватывает как сильно полярные растворители (ацетонитрил, ДМСО), так и низкополярные (диоксан). Сразу после образования смеси водного ЦСР с неэлектролитом, за короткий промежуток времени, длящийся менее 2 мин, образуется гель умеренной прочности, которая затем быстро возрастает в течение последующих 20 мин. Прочность продолжает медленно увеличиваться до максимального значения в течение суток.

Исследование ЦСР, разбавленного органическим растворителем, методом ДСР (рис. 4) показало, что разбавление приводит к существенному увеличению гидродинамических радиусов частиц, существующих в водно-органическом растворе (более 1000 нм) по сравнению с водой (около 50 нм).

Эти наблюдения позволяют объяснить процесс гелеобразования при сильном разбавлении ЦСР неэлектролитом следующим образом. При разбавлении происходит уменьшение ϵ раствора, поэтому возрастает кулоновское отталкивание между зарядами цепочек и между кластерами. В результате кластер сильно увеличивает свой объем и, соответственно, свой радиус. Будет увеличиваться также и среднее расстояние между кластерами. Суммарный эффект при добавлении к ЦСР неэлектролита будет состоять в том, что увеличивается размер фрагментов пространственной сетки, которые смогут зацепляться друг за друга (т.е. образовывать гель) при меньшем содержании ЦСР в системе.

Структурированность раствора зависит от соотношения воды и неэлектролита. Эта зависимость отражена на рис. 5, где на примере систем ЦСР—вода—диоксан и ЦСР—вода—ацетонитрил показана зависимость прочности сформированных в этих системах гелей от объемной доли воды. Аналогичные зависимости характерны и для других неэлектролитов.

Видно, что кривые имеют одинаковый вид, а именно асимметричную куполообразную форму. При достижении в системе определенного содержания воды наблюдается достаточно резкое возрастание прочности геля. Резкий рост прочности обусловлен, вероятно, тем обстоятельством, что при этом составе раствора реализуются наиболее благоприятные условия для формирования перколяционной структуры. Действительно, при большом содержании неэлектролита ϵ системы принимает такие значения, при которых кулоновское отталкивание внутри кластеров и между кластерами достаточно, чтобы разорвать единую пространственную сетку на фрагменты. После достижения максимальной прочности увеличение содержания воды при-

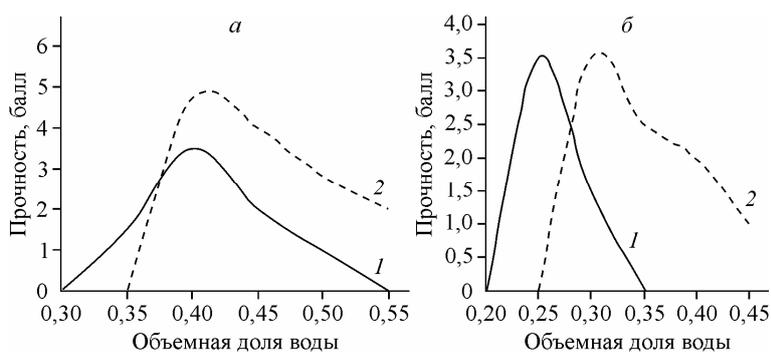
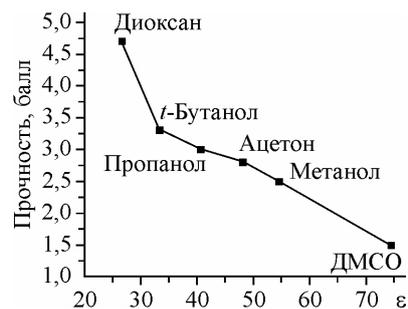


Рис. 5. Структурирование в системе ЦСР—вода—диоксан (а), ЦСР—вода—ацетонитрил (б); концентрация ЦСР (по содержанию Ag): 1,125 мМ (1), 2,5 мМ (2)

Рис. 6. Зависимость прочности гелей от диэлектрической проницаемости ϵ (концентрация ЦСР по Ag 2,5 мМ)



водит к увеличению ϵ раствора и, соответственно, к уменьшению кулоновского отталкивания. В результате кластеры становятся более компактными, и связи между сеточными фрагментами ослабевают. Еще одна закономерность состоит в том, что при увеличении концентрации ЦСР максимум прочности гелей для некоторых неэлектролитов сдвигается в сторону смесей с большим содержанием воды. Вероятно, это явление обусловлено противоположным влиянием на радиус экранирования r_D концентрации свободных ионов, которая возрастает при увеличении концентрации ЦСР, и диэлектрической проницаемости раствора, возрастающей при добавлении в систему воды. Определяющая роль кулоновских взаимодействий при формировании структуры гелей находит свое отражение в отчетливой зависимости прочности гелей от диэлектрической проницаемости водно-органической среды. Эта зависимость четко проявляется на рис. 6. Здесь возле точек указаны неэлектролиты, добавление которых к ЦСР приводило к образованию устойчивых гелей. Для всех указанных систем объемная доля неэлектролита составляла 60 %.

В заключение авторы выражают благодарность С.С. Абрамчуку за любезно предоставленные микрофотографии ЦСР.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы (2009—2010 годы)", проект № 2.1.1./6867.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. – Новосибирск: Наука, 1998.
2. Ciferri A. Supramolecular Polymers. – N.Y.: Dekker, 2000.
3. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Вып. 13. – Тверь: ТвГУ, 2007. – С. 140 – 147.
4. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Вып. 14. – Тверь: ТвГУ, 2008. – С. 186 – 194.
5. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Вып. 16. – Тверь: ТвГУ, 2010. – С. 237 – 246.
6. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Тез. докл. XIV Симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. – Челябинск, 2008. – С. 49.
7. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Вып. 12. – Тверь: ТвГУ, 2006. – С. 215 – 221.
8. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. – М.: Наука, 1977.
9. Черонис Н.Д., Ма Т.А. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. – М.: Мир, 1973.
10. Anderson L. // J. Polym. Sci. Part A1. – 1972. – **10**. – Р. 1963.
11. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. – М.: Наука, 1991.
12. Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук. – 1992. – **162**, № 8. – С. 43.
13. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. – М.: Наука, 1989.