

Процессы гелеобразования в L-цистеин/ AgNO_3 водном растворе под влиянием солей металлов различной валентности

Я.В. Андрианова, Д.В. Вишневецкий, А.И. Иванова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов*

*Тверской государственной университет
Российская Федерация, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, д.33
E-mail: nuri-chan-87@mail.ru

Исследованы процессы самоорганизации и гелеобразования в низкоконцентрированном водном растворе L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР – цистеин-серебряный раствор) при использовании в качестве инициатора гелеобразования хлоридов одно-, двух- и трехзарядных металлов. Методами вискозиметрии и сканирующей электронной микроскопии установлено, что реологические и морфологические характеристики гелей напрямую зависят от химической природы и заряда металла. Эти данные имеют хорошую корреляцию с результатами динамического рассеяния света и измерения дзета-потенциала частиц из которых строится пространственная сетка геля. ИК-спектроскопический анализ подтверждает возможность взаимодействия катионов металлов с поверхностью формирующихся в растворе частиц, их координирование между собой и дальнейшее формирование геля. На основе комплексного подхода предложен возможный механизм гелеобразования в данной системе.

Ключевые слова: L-цистеин, нитрат серебра, хлориды металлов, самоорганизация, супрамолекулярный гель.

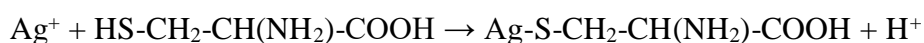
ВВЕДЕНИЕ

Одним из актуальных направлений химической науки является получение, а также исследование строения и свойств супрамолекулярных систем, состоящих из молекул, связанных между собой относительно слабыми нековалентными взаимодействиями (водородная связь, гидрофобные, электростатические взаимодействия и т.д.)^{1,2}. При этом, заметно усиливается интерес к супрамолекулярным системам, образующимся в результате процессов самоорганизации при участии малых молекул³⁻⁶. Известно, что некоторые простейшие аминокислоты и их производные способны формировать супрамолекулярные гидрогели при низких концентрациях дисперсной фазы⁷⁻¹³. Вследствие своей супрамолекулярной природы, данные

объекты относятся к «умным» мягким гелям, которые способны менять свою структуру в ответ на внешние воздействия, что в конечном итоге определяет их различные свойства и области применения ¹⁴. Такие системы обладают рядом преимуществ. Помимо амфифильности молекул и участия нековалентных взаимодействий в гелеобразовании (как и в биологических структурах), они характеризуются доступностью, высокой чистотой, известной химической структурой, биосовместимостью исходных компонентов и легкостью гелеобразования. В связи с этим данные исследования представляют особый интерес в изучении гидрогелей в качестве «матрицы» для переноса биологически активных компонентов, что существенно увеличивает область применения создаваемых композиций гидрогелей (таких как фармация, нейрофотоника и др.). Кроме того, мало изучено влияние на процесс гелеобразования именно катионов вводимых солей металлов. Поскольку система является бизарядной, то необходимо подробное изучение влияния на процессы самоорганизации как анионов, так и катионов солей, используемых в качестве инициаторов гелеобразования, для понимания комплексного механизма структурирования и образования пространственной сетки в гелях.

Авторы работ ^{9,15} обнаружили, что при смешивании водных растворов аминокислоты L-цистеина (Lцис) и нитрата серебра (AgNO₃) при концентрации дисперсной фазы ~ 0.01% и небольшом избытке нитрата серебра по отношению к L-цистеину (1.25-1.28) происходит образование меркаптида серебра (МС), при этом протон в тиольной группировке аминокислоты замещается на атом Ag:

Схема 1:



Переходящие в раствор протоны H⁺ (схема 1) подкисляют его, а затем

происходит созревание раствора в течение 3-9 час. Молекулы МС, являющиеся в водном растворе цвиттер-ионами, нековалентно взаимодействуют между собой, образуя супрамолекулярные цепочки (--Ag-S(R)--Ag-S(R)--)_n, где R – фрагмент молекулы L-цистеина, и кластеры из этих цепей. Однако недавно был выдвинут и другой механизм самосборки, заключающийся в возможности образования кристаллической фазы серебра в данной системе^{16,17}. Вопрос о строении частиц из которых строится сетка геля до сих пор остается дискуссионным и здесь рассматриваться не будет.

При добавлении в ЦСР различных низкомолекулярных электролитов запускается процесс гелеобразования и формируется супрамолекулярный гель⁹. Было установлено также, что гидрогели на основе ЦСР обладают тиксотропными свойствами: при механическом воздействии гидрогель разрушается и переходит в состояние раствора, но позже, в условиях покоя, из раствора снова восстанавливается гель^{9,15}. В ходе изучения данных гелей было показано, что их нативное состояние, а также возможность модификации исходных компонентов, из которых строится пространственная сетка геля, определяют различные важные свойства: антибактериальные^{15,18-20}, ранозаживляющие²¹, противораковые^{16,17}, фоточувствительные^{22,23}, пленкообразующие²⁴. Данные свойства хорошо коррелируют со структурой кластеров^{17,25-27}, из которых формируется гель-сетка, а также химической природой вводимого в систему низкомолекулярного аниона^{15,27}. Однако, до сих пор не выяснено, какую роль играет валентность и химическая природа катиона электролита в процессе гелеобразования, его влияние на кинетику процесса, реологические и структурные характеристики получаемых гелей. Вместе с тем, многие из вводимых в ЦСР катионов металлов, сами по себе обладают биологической активностью, тем самым способны усиливать свойства

формирующегося геля.

В связи с этим, целью настоящей работы стало изучение процесса самоорганизации и гелеобразования в ЦСР под воздействием хлоридов одно-, двух- и трехзарядных металлов разной химической природы, чтобы в дальнейшем создавать био- и фотоактивные материалы на основе рассматриваемых систем с управляемой структурой и свойствами.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поскольку супрамолекулярные гидрогели обладали свойством тиксотропии, то для оценки их прочности использовали предложенную ранее визуальную 5-балльную шкалу ¹⁵. Процесс формирования гидрогелей под действием хлоридов металлов протекал достаточно быстро (5 – 10 мин), кислотность среды при этом составляла $pH < 3$, поэтому гидролизом амфотерных солей можно пренебречь, т.к. гидролиз хлорида алюминия проходит в три стадии, в результате которого образуются ионы водорода, и среда сохраняет кислые свойства. Для того, чтобы корректно выяснить влияние катиона металла на процесс самосборки в данной системе, была выбрана единая концентрация каждого электролита – 2.7 мМ, при которой для всех систем формируются гидрогели, характеризуемые баллом в 4 единицы. Оценка показала, что наивысшей прочностью в 5 баллов обладал гель с $CuCl_2$, прочность в 4 балла характерна для геля с $AlCl_3$ и прочность в 3-4 балла – для геля с $NaCl$. Влияние концентрации вводимого в ЦСР электролита на вязкость образующихся гидрогелей показало, что наибольшее значение вязкости для гидрогеля с $NaCl$ наблюдалось при концентрации электролита в диапазоне 3.10 – 4.07 мМ, для геля с $CuCl_2$ при концентрации 0.63 – 1.78 мМ, а для геля с $AlCl_3$ при концентрации 3.6 – 4.1 мМ. Таким образом, для гидрогеля с $CuCl_2$

достигались наибольшие значения прочности и вязкости при меньших концентрациях электролита в ЦСР.

На рис. 1а. представлены кинетические кривые изменения вязкости ЦСР при добавлении различных электролитов. Легко заметить, что вязкость образующихся гелей резко возрастает в начальный момент при добавлении электролита в ЦСР и затем в течение 5-10 мин выходит на насыщение. При этом наибольшая вязкость достигается для гелей с CuCl_2 , с NaCl . Вязкость механически разрушенных гелей с CuCl_2 и AlCl_3 остается выше по сравнению с гелем на основе NaCl и с ЦСР, а вязкость разрушенного геля с NaCl близка к вязкости исходного ЦСР (рис. 1б). Со временем вязкость разрушенных гелей начинает медленно нарастать. Такое поведение можно объяснить большей координирующей способностью катионов меди ²⁸.

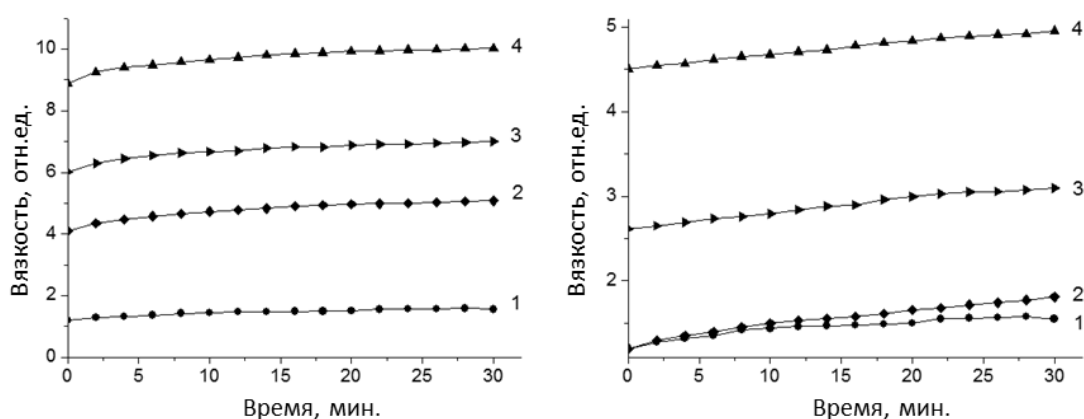


Рис. 1. Кинетические кривые изменения вязкости гелей (а) и механически разрушенных гелей (б). 1, 2, 3, 4 – ЦСР, ЦСР/ NaCl , ЦСР/ AlCl_3 , ЦСР/ CuCl_2 , соответственно. Концентрация электролита в ЦСР 2.7 мМ, $T=20^\circ\text{C}$

Рис. 2. характеризует строение пространственной сетки гидрогеля в случае использования в качестве инициаторов гелеобразования NaCl (рис. 2а) или CuCl_2 (рис. 2б). Следует отметить, что заряд катиона металла оказывает существенное влияние на морфологию сетки гидрогеля. В случае CuCl_2 густота

сетки геля существенно выше, по сравнению с NaCl, что можно объяснить большей связующей способностью катиона меди.

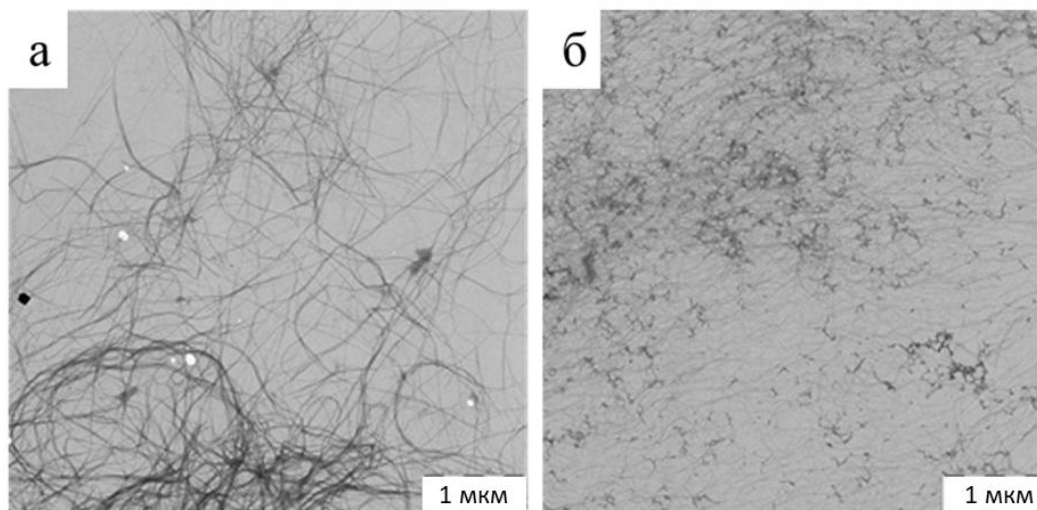


Рис. 2. Микрофотографии гидрогелей ЦСП/NaCl (а) и ЦСП/CuCl₂ (б), полученные с помощью метода ПЭМ.

На рис. 3 представлены микрофотографии гелей, полученные с помощью метода СЭМ. Видно, что для ЦСП (рис. 3а) наблюдается волокнистая структура, а для гидрогелей (рис. 3б-г) - сферические частицы со средним диаметром 1.0 мкм и менее. При этом сферические частицы связаны между собой волокнами, и густота волокнистой сеточной структуры наивысшая в случае гелей с CuCl₂ и AlCl₃. Можно предположить, что именно наличие сеточной волокнистой структуры и ее густота обеспечивают высокие прочностные и вязкостные свойства гидрогелей.

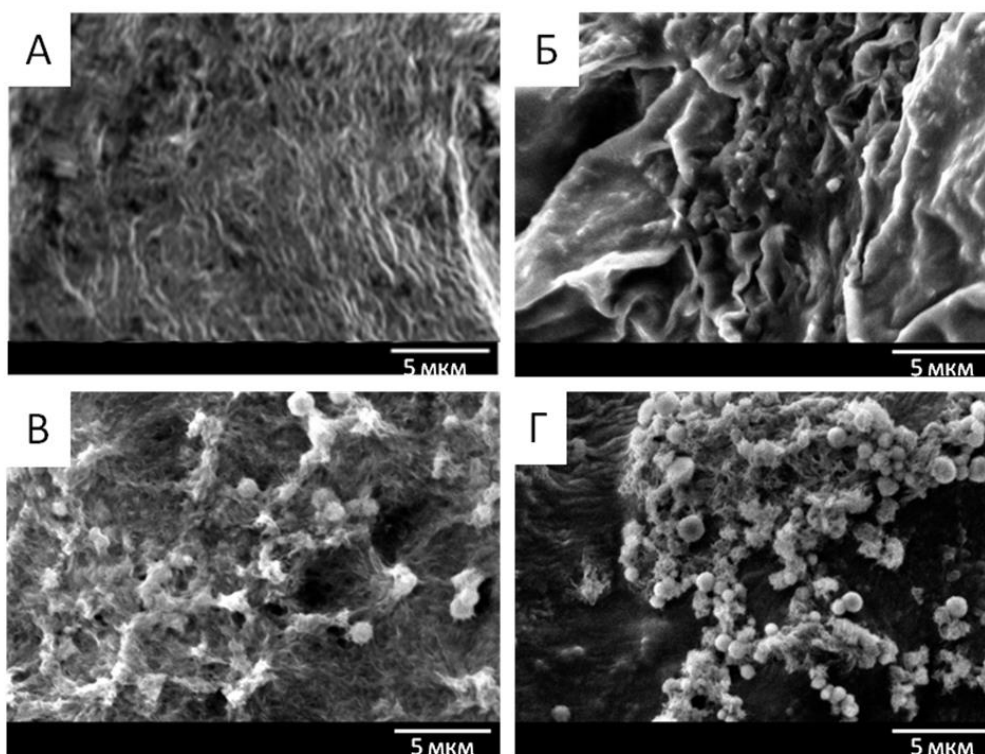


Рис. 3. Микрофотографии ЦСР (а) и гидрогелей ЦСР/NaCl (б), ЦСР/AlCl₃ (в) и ЦСР/CuCl₂ (г), полученные с помощью метода СЭМ.

Методом ДРС были определены гидродинамические размеры агрегатов, образующихся в ЦСР и механически разрушенных гидрогелях (рис. 4). Видно, что распределение частиц по размерам для всех рассматриваемых систем мономодально. Размеры частиц для системы с хлоридом натрия близки к размерам исходных агрегатов ЦСР (100 нм). При переходе к AlCl₃ и CuCl₂ происходит значительное увеличение размеров агрегатов до 700 и 1000 нм, соответственно. Следует также отметить, что при переходе от ЦСР к гелям происходит постепенное уменьшение коэффициента полидисперсности в ряду ЦСР—NaCl—AlCl₃—CuCl₂: 0.234—0.212—0.171—0.154 соответственно.

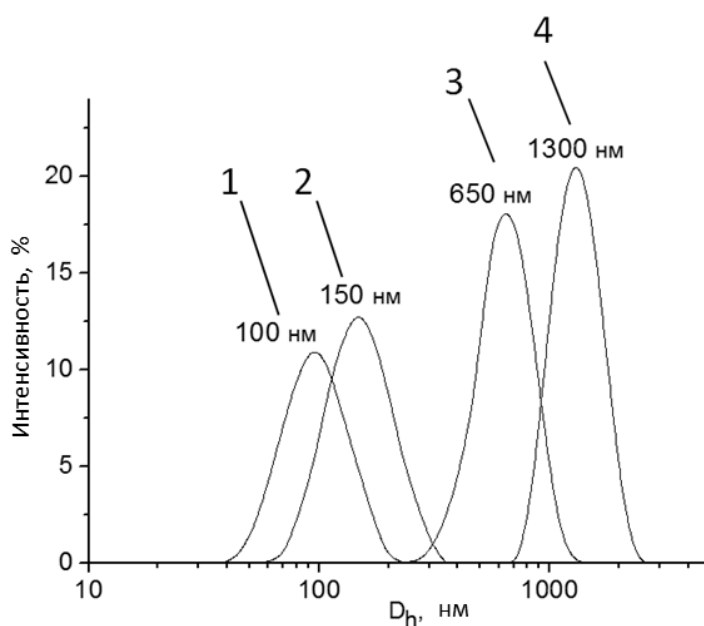


Рис. 4. Кривые распределения частиц по размерам в ЦСП (1) и механически разрушенных гидрогелях ЦСП/NaCl (2), ЦСП/AlCl₃ (3), ЦСП/CuCl₂ (4), полученные с помощью метода ДРС.

Результаты электрохимических измерений ЦСП и механически разрушенных гелей представлены в таблице. Значения дзета-потенциала частиц в ЦСП составляет +60 мВ^{14,22,23}. При введении электролитов значение дзета-потенциала увеличивается: +40, +48, +54 мВ для систем с NaCl, AlCl₃ и CuCl₂, соответственно. Электропроводность же уменьшается в направлении от NaCl к AlCl₃ и CuCl₂ (таблица), при этом для системы с CuCl₂ ее значения самые низкие.

Таблица. Значения дзета-потенциала и проводимости для ЦСП и механически разрушенных гелей.

Образец	Дзета-потенциал, мВ	Проводимость, мСм/см
ЦСП	+60	0.65
ЦСП/NaCl	+40	0.58
ЦСП/AlCl ₃	+48	0.42
ЦСП/CuCl ₂	+54	0.34

Следует отметить, что данные метода ДРС и электрохимических измерений согласуются с результатами вискозиметрических измерений (рис. 1)

и результатами, полученными с помощью метода СЭМ (рис. 3). Вероятно, формирование более крупных агрегатов для систем с катионами меди и алюминия, по сравнению с ионами натрия, связано с комплексообразующими свойствами этих ионов. Поэтому и вязкость в этих системах выше, а значения дзета-потенциала и электропроводности ниже.

ИК спектры пропускания исследуемых систем демонстрирует рис. 5. При введении в созревший ЦСР электролитов (инициаторов гелеобразования) на спектрах всех образцов происходили следующие изменения. В ИК спектрах (рис. 5а) практически отсутствуют полосы, относящиеся к валентным колебаниям тиольной группы $\nu(\text{SH})$ при 2100 и 2550 см^{-1} , характерные для молекулы L-цистеина²⁹. Это свидетельствует о том, что тиольные группировки цистеина взаимодействуют с ионами серебра с образованием МС (в растворе цвиттер-ионы МС), которые в процессе созревания раствора связываются между собой в супрамолекулярные цепи¹⁵. Следует также отметить появление достаточно интенсивной полосы при 1710 см^{-1} для гидрогеля с CuCl_2 (рис. 5а), которая относится к валентным колебаниям депротонированной карбоксильной группы $\nu_{\text{as}}(\text{COOH})$, и небольшого плеча при 1750 см^{-1} , соответствующего валентным колебаниям протонированной $\nu_{\text{as}}(\text{COOH})$ ²⁹. Это связано с тем, что при образовании комплекса катионы меди координируют вокруг себя кластеры из супрамолекулярных цепей МС в ЦСР преимущественно через депротонированную карбоксильную группу. В результате происходит перетягивание электронной плотности к катиону меди. В результате меняются константы протонирования amino- и карбоксильных групп. Следовательно, оставшимся протонированным карбоксильным группам становится легче отдать протон из-за большей стабильности образующегося аниона. Этот процесс возможен, скорее всего, потому что количество катионов

металлов, введенных в ЦСР, меньше количества молекул ЦСР. Появление полосы 1080 см^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям $\delta(\text{NH}_3^+)$ ²⁹, в гидрогелях (слабое проявление с NaCl и более существенное в гидрогелях с AlCl_3 и CuCl_2), вероятно, можно объяснить тем, что в ЦСР нитрат- и карбокси-анионы сильно связаны с NH_3^+ остатка цистеина, но после введения в систему

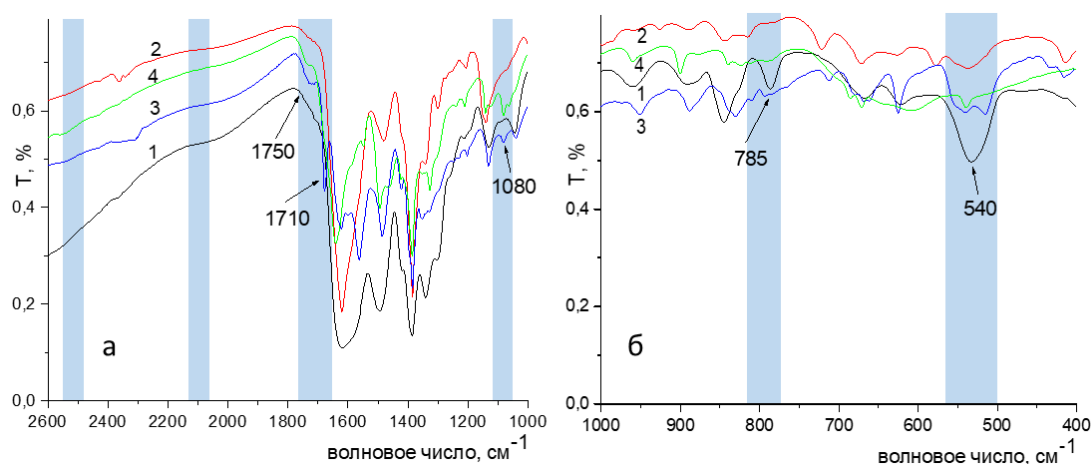


Рис. 5. ИК спектры пропускания таблеток KBr с образцами ЦСР (1) и гидрогелей ЦСР/ NaCl (2), ЦСР/ CuCl_2 (3), ЦСР/ AlCl_3 (4), полученных путем последовательного вымораживания, центрифугирования и сушки.

хлорид-катионов, они вытесняют NO_3^- и разрывают связь между NH_3^+ и COO^- , тем самым связывают кластеры из супрамолекулярных цепей МС в ЦСР через NH_3^+ с образованием пространственной сетки геля. Полоса ножничных колебаний $\delta(\text{COOH})$ при 785 см^{-1} для ЦСР (рис. 5б) сдвигается в область больших длин волн с уменьшением интенсивности и интенсивность полосы поглощения маятниковых колебаний $\delta(\text{COOH})$ при $540 - 525\text{ см}^{-1}$ также уменьшается ²⁹. Данные эффекты можно объяснить взаимодействием катионов металлов с карбоксильной группой МС в ЦСР, а также с вовлечением данных групп в формирование пространственной сетки геля. Кроме того, такое поведение интенсивности рассматриваемых полос поглощения может быть обусловлено зарядом катиона металла и силой его комплексообразования.

Хорошо известно, что ионы меди и алюминия способны образовывать комплексы с алифатическими аминокислотами^{26,30,31}. Исследуемые нами растворы и гели характеризуются значениями $pH < 3$, т.е. взаимодействие катиона металла может протекать только с карбоксильной группой аминокислоты³¹. При этом ион меди является более сильным комплексообразователем, чем ион алюминия вследствие большей поляризуемости. Кроме того, ион меди содержит d-орбитали, которые участвуют в образовании комплекса, у алюминия такие орбитали отсутствуют^{27,32,33}. Именно поэтому количество супрамолекулярных цепей в ЦСР, которые могут быть связаны с Cu^{2+} больше, чем для Al^{3+} , и мы наблюдаем более крупные размеры кластеров на кривых ДРС и микроснимках СЭМ, большую вязкость растворов и гелей, меньшую величину электропроводности.

Базируясь на результатах проведенных исследований, можно предложить возможный механизм самосборки (рис. 6). Согласно нашим предварительным экспериментальным и теоретическим работам^{17,25,26}, частицы (кластеры) в ЦСР имеют сферообразную форму, на поверхности которых расположены амино- и карбоксильные группы, отвечающие за растворимость частицы и коллоидную устойчивость раствора (рис. 6).

При введении в систему электролитов, вначале происходит адсорбция ионов на поверхности частиц, уменьшается величина их положительного заряда, уменьшается дебаевский радиус экранирования, частицы начинают сближаться. При этом, вероятно, катионы быстрее достигают поверхности частиц в ЦСР, вследствие большей величины их электрофоретической подвижности, по сравнению с хлорид-анионами, т.к. $pH < 3$.

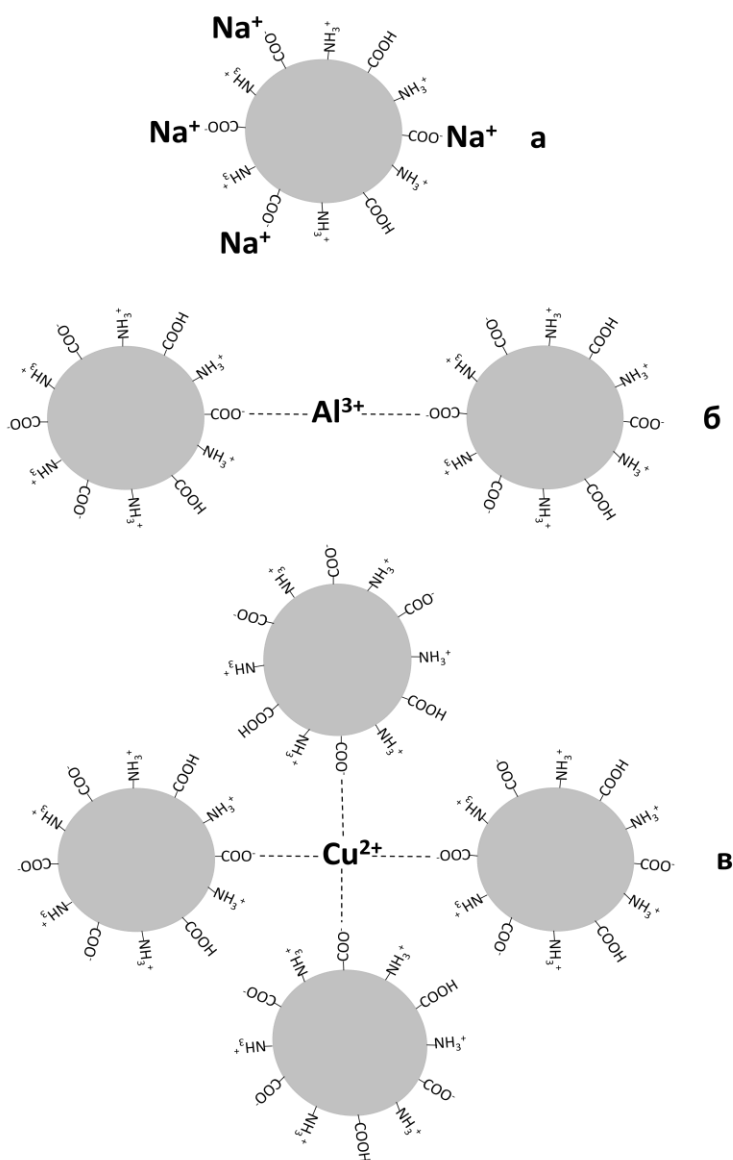


Рис. 6. Предлагаемый механизм самосборки.

Катион натрия взаимодействует с кислородом карбоксильной группы ЦСР частиц, тогда как катионы алюминия и меди координируют молекулы ЦСР через карбоксильную группу. Стабильность образующих частиц может дополнительно поддерживаться за счет возникновения электростатических и водородных связей между амино- и карбоксильными группами. Далее, хлорид-анион взаимодействует с протонированной аминогруппой образованных частиц, и формируется пространственная сетка геля. Фактически происходит переход от изотропного раствора к анизотропному гелю. Действительно, образование подобного, но жесткого геля, происходит в системе альгинат

натрия, где процесс гелеобразования инициируется различными катионами металлов – Ca^{2+} , Ba^{2+} , которые координируют карбоксилатные группы и сшивают между собой линейные цепи полимера^{30,34}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, данная работа описывает механизм взаимодействия между молекулами ЦСР и катионами металла электролитов, вносимых в систему в определенных концентрациях. Процесс формирования гидрогелей под действием хлоридов металлов протекал достаточно быстро, а наивысшей прочностью в 5 баллов обладал гель с CuCl_2 , прочность в 4 балла характерна для геля с AlCl_3 и прочность в 3-4 балла – для геля с NaCl . Проведен сравнительный анализ вязкостных свойств механически разрушенных и неразрушенных гидрогелей с одно-, двух- и трехзарядными хлоридами металлов. Установлено, что заряд катиона металла оказывает существенное влияние и на вязкость гидрогеля. Исходя из анализа микрофотографий гидрогелей, полученных с помощью методов ПЭМ и СЭМ, можно предположить, что именно наличие сеточной волокнистой структуры и ее густота обеспечивают высокие прочностные и вязкостные свойства гидрогелей. Определены гидродинамические размеры агрегатов, образующихся в ЦСР и механически разрушенных гидрогелях, а также дзета-потенциал частиц в ЦСР и его изменение в результате добавления в ЦСР исследуемых катионов металлов. Во всех исследованиях проведено сравнение влияния комплексообразующей способности катионов одно-, двух- и трехзарядных металлов на процессы гелеобразования, а именно на характер и свойства образующегося гидрогеля. Представлен предполагаемый механизм самосборки пространственной сетки из супрамолекулярных цепочек МС серебра под воздействием различных катионов металлов. В результате

проведенных исследований хлориды металлов, которые использовались в качестве инициаторов гелеобразования, можно расположить в следующей последовательности: $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. В данном ряду прослеживается зависимость по увеличению комплексообразующих свойств от Na^+ к Cu^{2+} , в результате чего увеличивается вязкость и упрочняется структура геля. Кроме того, в ряду от Na^+ к Cu^{2+} уменьшается значение дзета-потенциала, что также доказывает влияние комплексообразующих свойств данных металлов на процесс структурирования геля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: L-цистеин 99% («Acros»), нитрат серебра 99.8% («Lancaster») и хлориды металлов: Na^+ , Cu^{2+} , Al^{3+} (ЧДА). ЦСР готовили по методике, описанной в работе ²². Сначала готовили водные растворы L-цистеин (0.03 М) и AgNO_3 (0.03 М). Для приготовления 2 мл ЦСР в пустой сосуд наливали 0.638 мл воды, далее добавляли 0.6 мл раствора аминокислоты и, наконец, 0.762 мл раствора соли серебра ($\text{Lцис}/\text{AgNO}_3 = 1.00/1.27$). Смесь перемешивали в течение 1 мин. Полученный раствор выдерживали в течение 3-6 час в темноте при комнатной температуре с целью его созревания. В итоге получали прозрачный со слегка желтоватой окраской ЦСР ^{9,15}. Гидрогели получали добавлением к раствору ЦСР водного раствора соответствующего хлорида металла разной концентрации. Формирование гидрогеля происходило сравнительно быстро (в течение нескольких минут).

Вязкость образцов измеряли на вибрационном вискозиметре SV-10 (A&D Company), в котором вибрация сенсорных пластин осуществлялась с частотой 30 Гц и постоянной амплитудой около 1 мм. В результате работы вискозиметра на дисплее отображается произведение динамической вязкости и плотности образца (в единицах измерения $\text{мПа}\cdot\text{с}\cdot\text{г}/\text{см}^3$). Для получения

динамической вязкости η следует поделить значение вязкости с дисплея на расчетное значение плотности образца, а т.к. плотность исследуемых образцов изменяется в процессе гелеобразования, то определение значения динамической вязкости в мПа·с для гидрогелей не представляется возможным. Поэтому были введены «относительные единицы» вязкости, которые обозначают изменение вязкости в процессе гелеобразования, определяемое вискозиметром, и принимают значения мПа·с*г/см³. Измерение вязкости растворов и гелей осуществляли при комнатной температуре. Прочность гидрогелей оценивали по пятибалльной шкале ¹⁵.

Структурно-морфологические характеристики образцов анализировали в Центре коллективного пользования «Просвечивающая электронная микроскопия» Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Исследования проводили с использованием электронного просвечивающего микроскопа «Leo 912 AB OMEGA» («Carl Zeiss», Германия). ЦСР и гидрогели в виде капли наносили на стандартную медную сетку с полимерной подложкой из поливинилформала толщиной около 100 нм и сушили в вакууме, затем проводили съемку. Кроме того, морфологию гидрогелей исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью установки «JEOL JSM-6610 LV» (Япония). Образцы с целью их хорошего контакта с предметным столиком микроскопа наносили тонким слоем на двустороннюю проводящую углеродную ленту и подвергали вакуумной сушке. Для уменьшения деградирующего воздействия сканирующего электронного зонда на образцы исследования проводили при низком ускоряющем напряжении не более 7 кВ в режиме вторичных электронов.

Измерение интенсивности светорассеяния в исследуемых образцах проводили методом динамического и электрофоретического светорассеяния (ДРС) с использованием анализатора Zetasizer «Nano ZS» (фирма «Malvern») с He-Ne-лазером (633 нм) мощностью 4 мВт. Все измерения осуществлялись при температуре 25 °С в конфигурации обратного рассеяния (173°), обеспечивающей наибольшую чувствительность прибора.

Величину рН растворов и гелей измеряли, используя рН-метр “Seven Multi S70” фирмы Mettler Toledo.

ИК спектры образцов, приготовленных в виде таблеток с бромидом калия, навеска которого составляла ~ 700 мг, а исследуемого вещества 24 мг, регистрировали на Фурье-ИК спектрометре «Vertex-70» (фирма «Bruker»). Исследуемые образцы предварительно вымораживали в жидком азоте, полученные осадки отделяли центрифугированием при скорости 10⁴ об/мин в течение 30 мин, тщательно промывали водой, а затем сушили при температуре 30 °С.

Авторы выражают благодарность С. С. Абрамчуку (МГУ им. М.В. Ломоносова) за съемку ПЭМ-изображений образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-00134 на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

Список литературы

1. Ж.-М. Лен, *Супрамолекулярная химия*, Наука, Новосибирск, 1998, 344 с.

2. L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer and R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 4071.
3. L. Chen, S. Revel, K. Morris, L. C. Serpell, D. J. Adams, *Langmuir*, 2010, **26**, 13466.
4. J. P. Jung, J. Z. Gasiorowski, J. H. Collier, *Biopolymers*, 2010, **94**, 49.
5. Yujie Tu, Nuan Chen, Chuping Li, Haiqian Liu, Rong Zhu, Shengfeng Chen, Qiao Xiao, Jianghui Liu, Seeram Ramakrishna, Liumin He, *National Lybrary of medicine*, 2019, **90**, 1.
6. Т.М. Валиев, М.Б. Петрова, Е.М. Мохов, *Кубанский научн. медицин. вестн.*, 2019, 26, **3**, 108.
7. P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 3133.
8. F. M. Menger, K. L. Caran, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11679.
9. 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, S. D. Khizhnyak, M. V. Lavrienko, M. M. Ovchinnikov, W. Nierling, M. D. Lechner, *Russ. Colloid J.*, 2004, **66**, 65].
10. M. Suzuki, M. Yumoto, H. Shirai, K. Hanabusa, *Org. Biomol. Chem.*, 2005, **3**, 3073.
11. L. Qin, P. Wang, Y. Guo, C. Chen, M. Liu, *Adv. Sci.*, 2015, 1, 1500134.
12. A. Sharma, S. Kumar, *Polymer Nanocomposites Based on Silver Nanoparticles*, 2021, **176**, 25.
13. X. Du, J. Zhou, J. Shi, B. Xu, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 13165.
14. E. R. Draper, D. J. Adams, *Chem. Cell Press.*, 2017, **3**, 3, 390.
15. П. М. Пахомов, С. Д. Хижняк, М. М. Овчинников, П. В. Комаров, *Супрамолекулярные гели*, Тверской гос. ун-т, Тверь, 2011, 269 с.

16. Т. В. Потапенкова, Д. В. Вишневецкий, А. И. Иванова, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов, , *Изв. АН. Сер. хим.*, 2022, **10**, 2123 [T. V. Potapenkova, D. V. Vishnevetskii, , A. I. Ivanova, S. D. Khizhnyak, P. M. Pakhomov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2022, **10**, 2123]
17. D. V. Vishnevetskii, A. R. Mekhtiev, T. V. Perevozova, A. I. Ivanova, D. V. Averkin, S. D. Khizhnyak, P. M. Pakhomov, *Soft Matter*, 2022, **18**, Issue 15, 3031.
18. A. Pawlukojeć, J. Leciejewicz, A. J. Ramirez-Cuesta, J. Nowicka-Scheibe, *Spectrochimica Acta, Part A*, 2005, 2474.
19. R. A. Matosand, L. C. Courrol, *Amino Acids*, 2017, **49**, 379
20. О.В. Маслова, О.В. Сенко, Е.Н. Ефременко, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2018, **67**, 614 [O.V. Maslova, O.V. Senko, E.N. Efremenko, *Russ Chem Bull (Int. Ed.)*, 2018, **67**, 614].
21. Т.Г. Хонина, Д.С. Тишин, Л.П. Ларионов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2022, **71**, 2342 [T.G. Khonina, D.S. Tishin, L.P. Larionov, *Russ Chem Bull (Int. Ed.)*, 2022, **71**, 2342].
22. А. Н. Адамян, А. И. Иванова, М. Д. Малышев, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2022, **71**, 292 [A. N. Adamyan, A. I. Ivanova, M. D. Malishev, S. D. Khizhnyak, P. M. Pakhomov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2022, **71**, 292].
23. А. Н. Адамян, С. Д. Хижняк, Т.А. Барсегян, А. И. Иванова, М. Д. Малышев, П. М. Пахомов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2022, **71**, 2130 [A. N. Adamyan, S. D. Khizhnyak, T. A. Barsegyan et al., *Russ. Chem. Bull.(Int. Ed.)*, 2022, **71**, 2130].
24. Д. И. Вишневецкий, А. Н. Адамян, А. И. Иванова, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2020, **69**, 8, 1443 [D.V. Vishnevetskii, A.N.

- Adamyan, A.I. Ivanova, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2020, **69**, 8, 1443].
25. П. В. Комаров, И. В. Михайлов, В. Г. Алексеев, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов, *Коллоид. журн.*, 2011, **73**, 4, 470 [P. V. Komarov, I. V. Mikhailov, V. G. Alexseev, P. M. Pakhomov, *Russ. Colloid. J.*, 2011, **73**, 4, 470].
26. M. D. Malyshev, S. D. Khizhnyak, L. V. Zherenkova, P. M. Pakhomov, P. V. Komarov, *Soft Matter*, 2022, **18**, 7524.
27. А. Н. Адамян, Д. В. Вишневецкий, А. И. Иванова, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2020, **69**, 1799 [A. N. Adamyan, D. V. Vishnevetskii, A. I. Ivanova, S. D. Khizhnyak, P. M. Pakhomov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2020, **69**, 1799].
28. G. Reddy, S. Sotyanaarayana, *Indian J. Chem.*, 2010, **28**, 4, 337.
29. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, 2nd edn, 1994, 366.
30. B. Samanta, T. Sengupta, S. Pal., *J. Phys. Chem.*, 2018, **122**, 28310.
31. М. Д. Малышев, П. О. Бабуркин, А. Н. Адамян, П. М. Пахомов, П. В. Комаров, *Журн. структур. химии*, 2019, 60, 1344 [M. D. Malyshev, P. O. Baburkin, A. N. Adamyan, P. M. Pakhomov, P. V. Komarov, *J. Struct. Chem.*, 2019, **60**, 1344].
32. C. Hu, W. Lu, A. Mata, K. Nishinari, Y. Fang, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2021, **177**, 578.
33. M. S. Bukharov, V. G. Shtyrlin, A. S. Mukhtarov, G. V. Mamin, S. Stapf, C. Mattea, Al. A. Krutikov, A. N. Il'in, N. Y. Serov., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 9411.
34. Sigel H. *Metal ions in biological systems*, N.Y.; London: Marcel Dekker, 2014, **2**, 360.