

УДК 544.032;544.72

# САМОСБОРКА ОЛИГОПЕПТИДОВ ДИ- И ТРИГЛИЦИНА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НА ПОВЕРХНОСТИ ГИДРОФИЛЬНОГО И ГИДРОФОБНОГО КРЕМНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2022 г. А. С. Морозова<sup>a,\*</sup>, С. А. Зиганшина<sup>a</sup>, М. А. Зиганшин<sup>b</sup>, А. А. Бухараев<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Сибирский тракт 10/7, Казань, 420029 Россия

<sup>b</sup> Химический институт имени А. М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, 420008 Россия

\*e-mail: morozova\_anna\_s@mail.ru

Поступило в редакцию 31 марта 2022 г.

После доработки 16 мая 2022 г.

Принято к печати 19 мая 2022 г.

Изучено влияние степени гидрофобности подложки и количества аминокислотных остатков в молекуле олигопептида на самосборку глицилглицина и глицилглицилглицина под действием паров органических соединений. Методом атомно-силовой микроскопии исследовано влияние паров протонодонора и протоноакцептора на морфологию тонких пленок олигопептидов. Управление самосборкой олигопептидов возможно за счет тонкого подбора подложки и паров органических соединений, используемых для насыщения тонких пленок. Предложена методика контроля состояния поверхности тонких пленок олигопептидов с помощью метода атомно-силовой спектроскопии.

**Ключевые слова:** олигопептиды, самосборка, тонкие пленки, микроструктуры, наноструктуры, атомно-силовая микроскопия

**DOI:** 10.31857/S0044460X22070150, **EDN:** CRPGGL

Олигопептиды с небольшим числом аминокислотных остатков – популярные объекты исследования благодаря своей способности к самоорганизации и самосборке [1]. На основе этих соединений могут быть получены наноразмерные материалы [2–4]. Такие материалы биосовместимы и находят применение для биомедицинских, экологических и технологических приложений [5], используются при изготовлении чувствительных сенсоров [6], гибридных материалов [7], новых сорбентов, способных селективно связывать газы и биологически активные вещества [8]. Олигопептиды используются в регенеративной медицине [9], при изготовлении нового поколения лекарственных

препаратов [10], для стабилизации мембранных белков при разработке наноразмерных и молекулярных устройств [11].

Вид наноструктур, образующихся при самоорганизации олигопептидов, зависит от строения олигопептида, включая природу, количество и порядок соединения аминокислотных остатков [12–14], от методов формирования наноструктур [15–20], от внешних условий: температуры [21] и магнитного поля [22].

Первичная структура олигопептида (природа, количество и порядок соединения аминокислотных остатков) в значительной степени определяет

форму и вид наноструктур, формирующихся при его самоорганизации на поверхности подложек [23]. Например, дифенилаланин при самосборке из раствора формирует нанотрубки, в то время как дифенилаланин, отличающийся от дифенилаланина двумя группами  $\text{CH}_2$ , образует сферы [24, 25]. При исследовании влияния последовательности аминокислотных остатков в тетрапептидах с защитными группами Boc-Gly-Phe-Aib-Leu-OMe и Boc-Gly-Leu-Aib-Phe-OMe обнаружено, что в первом случае формируются нескрученные нити, а во втором зафиксированы лентовидные структуры.

Наноструктуры на основе олигопептидов получают из растворов олигопептидов в различных растворителях [18, 26, 27] и в тонких пленках [16, 17]. К достоинствам первого метода относятся возможность совместной самоорганизации нескольких олигопептидов из раствора. Например, описано получение сложных структур из дифенилаланина и его *трет*-бутилоксикарбонильного (Boc) производного. По отдельности каждый из этих олигопептидов образует специфические структуры: дифенилаланин – трубчатые структуры, а его Boc-производное – сферы. При совместной самоорганизации эти олигопептиды формируют ожерелья, состоящие из сфер, соединенных удлиненными элементами [18]. К недостаткам получения наноструктур из растворов относится большой расход растворителей, необходимость приготовления растворов с точной концентрацией веществ [27, 28] и чувствительность системы к температуре раствора [29], к примесям [30].

Для получения наноструктур в тонких пленках используют осаждение из паровой фазы на различные подложки [16], технологию Ленгмюр–Блоджетт [17], обработку тонких аморфных пленок парами органических соединений или воды [21, 31]. В последнем случае вид образующихся наноструктур можно изменять, варьируя растворитель и/или парообразный компонент [32, 33], а также время насыщения пленки парами [34]. При получении аморфных тонких пленок к подложкам предъявляются следующие требования: атомарно-гладкая поверхность без дефектов, отсутствие сильного ван-дер-ваальсового взаимодействия с молекулами олигопептидов. В противном случае происходит формирование структурированных

органических пленок [35].

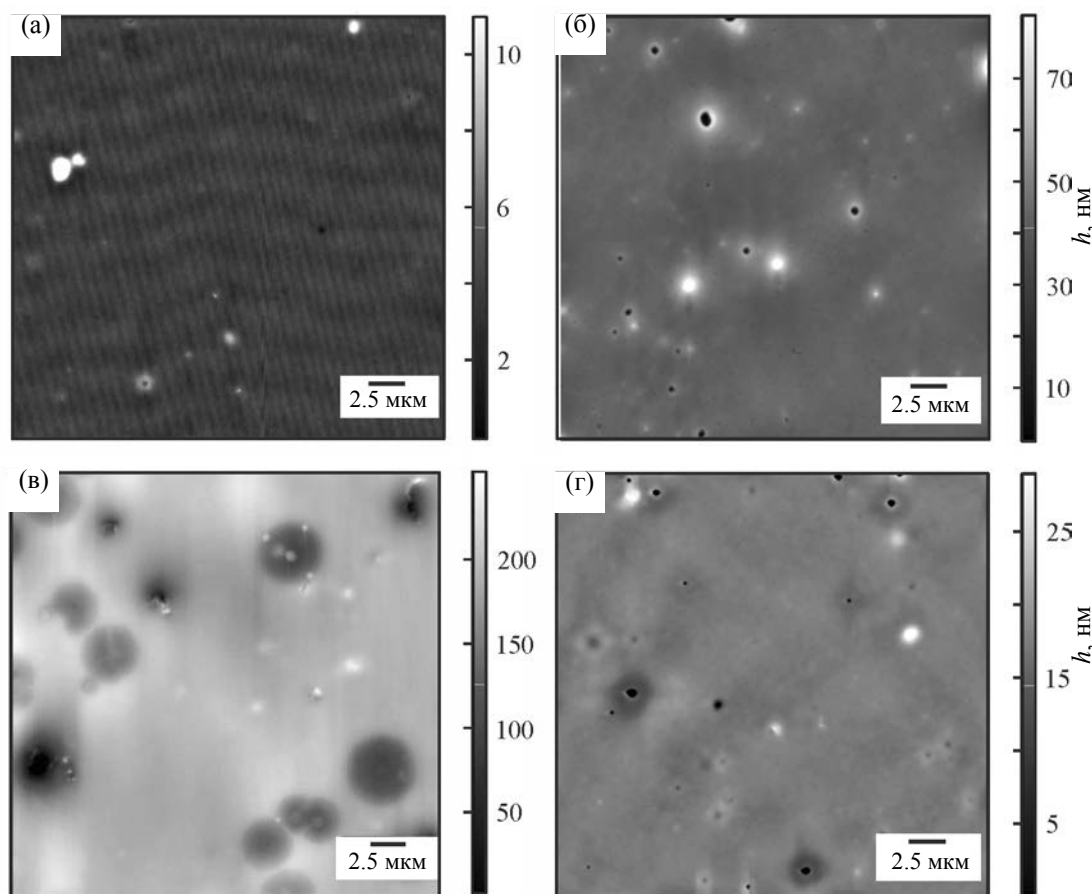
В качестве подложек при изучении олигопептидов методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) используются слюда или высокоориентированный пиролитический графит, обладающие разными поверхностными свойствами. Поверхность графита гидрофобна, в то время как поверхность слюды гидрофильна и заряжена отрицательно. Поверхность этих материалов атомарно-гладкая и используется для исследования многих объектов, включая белки [36].

На графите и слюде самопроизвольно формируется аморфная пленка диглицина [32] или триглицина [33], в то время как на поверхности кремния происходит самосборка с образованием кристаллических структур. К настоящему времени влияние степени гидрофобности подложки на вид наноструктуры практически не изучено.

Для исследования влияния поверхности подложек на морфологию олигопептидных пленок нами выбран монокристаллический кремний, пластины которого после специальной обработки имели различную степень гидрофобности. Изучено влияние количества аминокислотных остатков на самосборку ди- и трипептида на основе глицина под действием паров органических соединений, проведен анализ влияния паров сильного протонодонора (этанола), сильного протоноакцептора (пиридина) и слабого протоноакцептора (ацетонитрила) на морфологию тонких пленок глицилглицина (GlyGly) и глицилглицилглицина (GlyGlyGly). Установлены условия формирования наноструктур заданной формы на их основе. Разработана методика контроля состояния поверхности образцов с помощью атомно-силовой спектроскопии (АСС).

Были получены АСМ изображения пленок ди- и трипептида на основе глицина на поверхностях пластин монокристаллического кремния с различной гидрофобностью. Ранее было установлено, что при самопроизвольном высыхании растворов GlyGly и GlyGlyGly на поверхности кремния формируются кристаллические структуры [32, 33]. Аморфные пленки GlyGly и GlyGlyGly на поверхностях гидрофильного и гидрофобного кремния получали по разработанной нами методике [33].

На поверхности гидрофильного кремния



**Рис. 1.** АСМ-Изображения пленок GlyGly (а, б) и GlyGlyGly (в, г) на гидрофильном (а, в) и гидрофобном (б, г) кремнии после принудительной сушки.

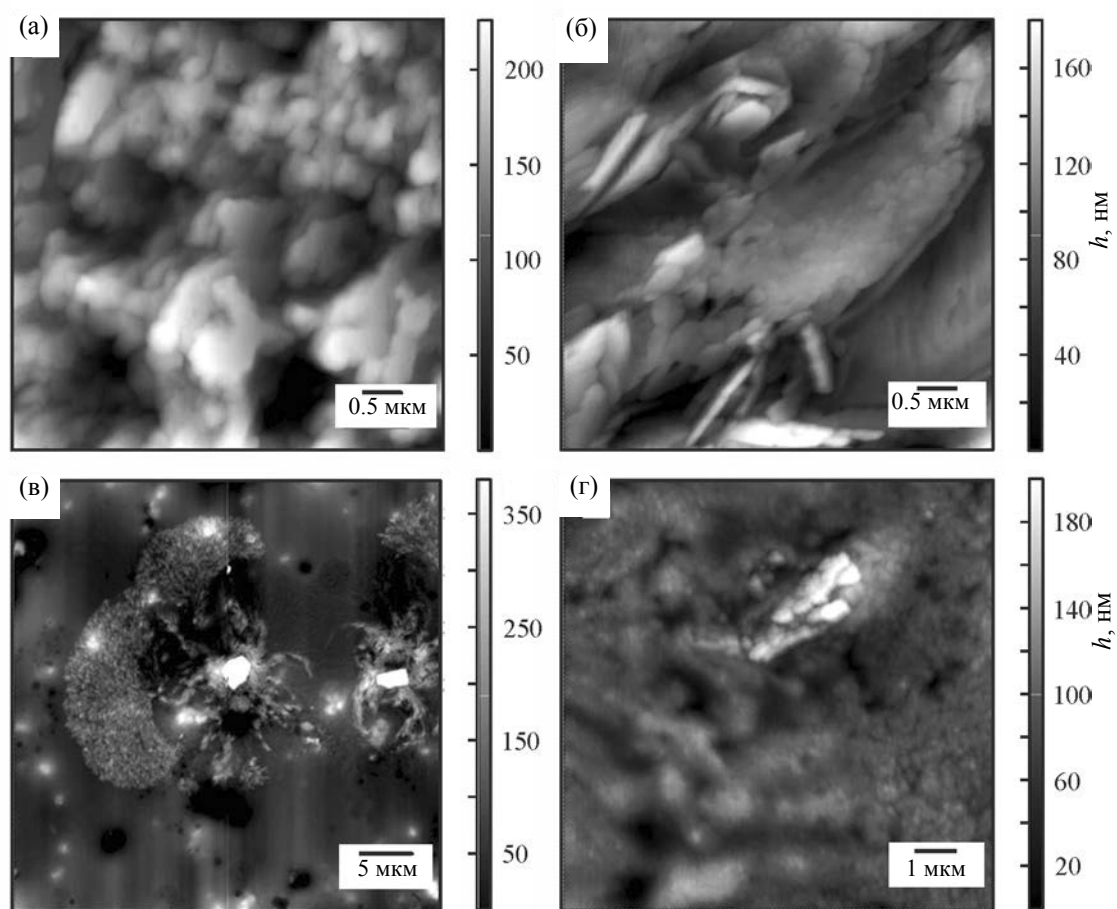
GlyGly образует более гладкую пленку (рис. 1а), чем GlyGlyGly (рис. 1в). Разброс по высоте пленки из дипептида более чем в 10 раз меньше, чем пленки из трипептида. На поверхности пленки GlyGlyGly видны впадины глубиной до 100 нм, образовавшиеся в следствие коллапса пузырьков при испарении растворителя. На гидрофобной подложке разброс по высоте пленки из GlyGlyGly в 5 раз меньше, чем для GlyGly (рис 1б, г). На пленках наблюдаются впадины.

Были получены АСМ-изображения пленок GlyGly и GlyGlyGly, нанесенных на гидрофильный и гидрофобный кремний после насыщения парами протоноакцептора пиридина и протонодонора этанола (рис. 2, 3). На поверхности пленки дипептида, нанесенной на гидрофильный крем-

ний, формируются округлые объекты диаметром 0.3–0.7 мкм (рис. 2а). На поверхности гидрофобного кремния образуются протяженные слоистые структуры GlyGly (толщина слоя около 0.1 мкм) с крупными плоскими кристаллами на поверхности длиной 0.4–0.7 мкм и шириной 0.2–0.4 мкм (рис. 2б).

На гидрофильном кремнии под действием пиридина происходит самосборка GlyGlyGly с образованием кристаллов двух типов: мелких до 0.3 мкм и крупных длиной до 3 мкм (рис. 2в), фаза аморфной пленки сохраняется. После насыщения парами пиридина пленки GlyGlyGly на поверхности гидрофобного кремния образуются мелкие структуры размером от 100 до 700 нм (рис. 2г).

При насыщении парами этанола пленок ди- и



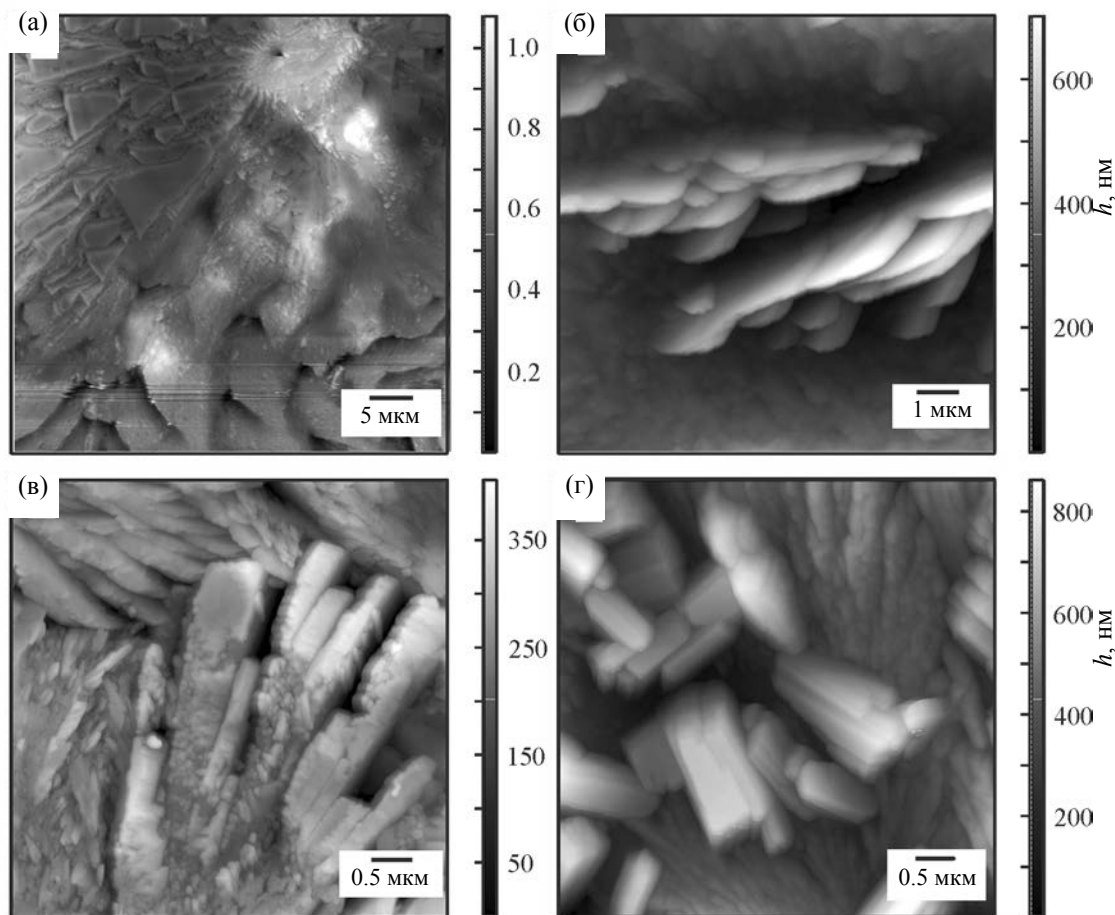
**Рис. 2.** АСМ-Изображения пленок GlyGly (а, б) и GlyGlyGly (в, г) на гидрофильном (а, в) и гидрофобном (б, г) кремнии после насыщения парами пиридина.

трипептида, нанесенных на гидрофильный или гидрофобный кремний, происходит их самосборка с образованием кристаллических структур (рис. 3). На гидрофильном кремнии самосборка GlyGly и GlyGlyGly начинается с появления зародыша, и рост кристаллов происходит в радиальном направлении (рис. 3а, в) с образованием структур треугольной формы. На гидрофобном кремнии в обоих случаях формируется двухфазная система из крупных кристаллов длиной до 4.5 мкм и мелких – длиной от 0.2 до 0.6 мкм (рис. 3б, г).

Таким образом, под действием паров протонодонора (этанол) образуются хорошо ограниченные кристаллы ди- и трипептида на основе глицина, в

то время как пары протоноакцептора (пиридина) инициируют изменение морфологии поверхности пленки, но не приводят к образованию упорядоченных структур, т. е. на форму образующихся структур оказывает влияние природа органического соединения, а не степень гидрофобности подложки или количество аминокислотных остатков в молекуле олигопептида.

При насыщении пленки GlyGly, нанесенной на разные подложки, парами слабого протоноакцептора (ацетонитрил) наблюдается формирование совершенно разных по форме структур. На гидрофильном кремнии образуются узкие вытянутые кристаллические структуры, напоминающие ворс,



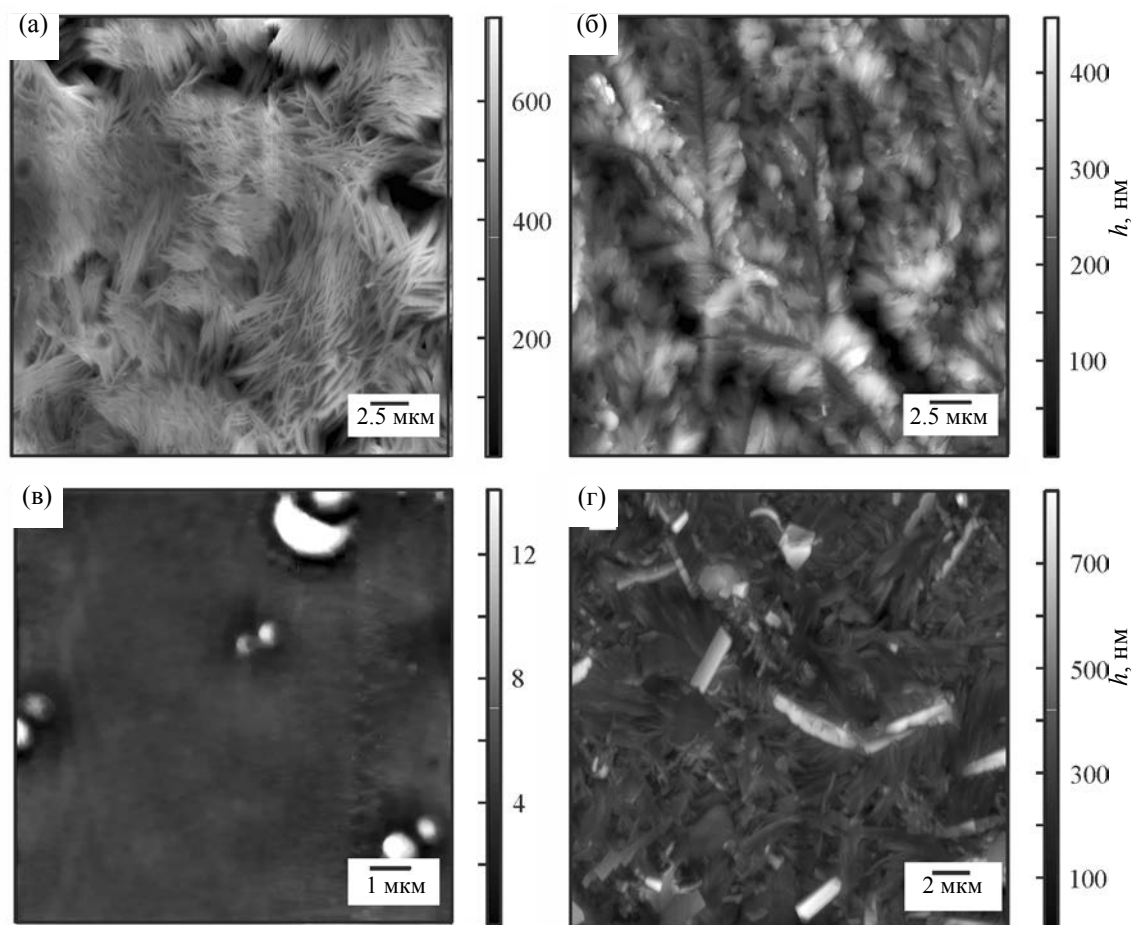
**Рис. 3.** АСМ-Изображения пленок GlyGly (а, б) и GlyGlyGly (в, г) на гидрофильном (а, в) и гидрофобном (б, г) кремнии после насыщения парами этанола.

длиной 0.4–2 мкм (рис. 4а). На гидрофобном кремнии образуются крупные кристаллические структуры, похожие на ветви с иглками длиной от 0.4 до 2 мкм (рис. 4б).

Пары ацетонитрила на морфологию пленки трипептида на гидрофильном кремнии практически не оказывают влияния (рис. 4в). Значительный эффект ацетонитрила наблюдается после насыщения его парами пленки GlyGlyGly, нанесенной на гидрофобный кремний (рис. 4г). Разброс по высоте увеличивается до 0.8 мкм. На поверхности образуются как волокнообразные структуры, так и хорошо очерченные кристаллы длиной от 1 до 3.5 мкм. Таким образом, на результат самосборки олигопептида в парах слабого протоноакцептора

на гидрофобной поверхности кремния оказывает значительное влияние количество аминокислотных остатков в молекуле олигопептида. На гидрофильной подложке пары ацетонитрила не способны инициировать самосборку трипептида.

Для выяснения возможного влияния паров воды, содержащихся в окружающем воздухе, аморфные пленки GlyGly и GlyGlyGly, нанесенные на поверхности гидрофильного и гидрофобного кремния, выдерживали в тех же условиях, но в отсутствие органических паров. Морфология поверхности пленок не изменялась, образования каких-либо структур не происходило (рис. 5). На поверхности пленок сохраняются впадины, присутствующие на исходных пленках (рис. 1). Таким



**Рис. 4.** АСМ-Изображения пленок GlyGly (а, б) и GlyGlyGly (в, г) на гидрофильном (а, в) и гидрофобном (б, г) кремнии после насыщения парами ацетонитрила.

образом, пары воды, присутствующие в воздухе, не способны инициировать самосборку олигопептидов, и для формирования наноструктур на поверхности пленок GlyGly и GlyGlyGly необходимо присутствие паров органических соединений (рис. 2–4).

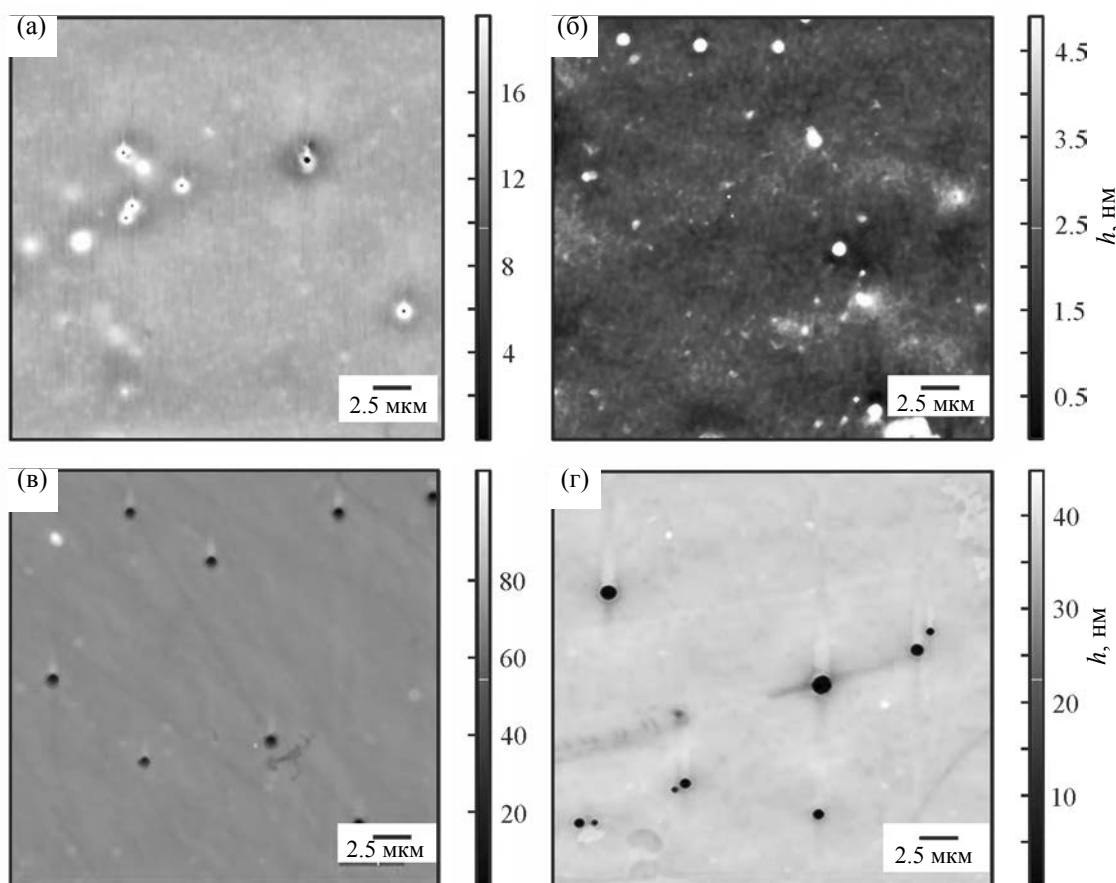
Методом атомно-силовой спектроскопии (АСС) были получены силовые кривые (рис. 6), на основании которых рассчитана сила адгезии  $F_{\text{адг}}$  полученных микро- и наноструктур к зонду. Для аморфных пленок GlyGly и GlyGlyGly вне зависимости от типа подложки она составляет 100–120 нН. После насыщения парами ацетонитрила пленки GlyGlyGly на гидрофильной подложке (рис. 4в) сила адгезии возросла до 160 нН, что, по-видимому, связано с набуханием пленки при

взаимодействии с парами. На гидрофобной подложке, по данным АСМ, наблюдается формирование кристаллов трипептида (рис. 4г), и величина силы адгезии уменьшается до 50 нН.

Полученные результаты демонстрируют возможность применения метода АСС для определения степени кристалличности наноструктур на основе олигопептидов, нанесенных на различные поверхности.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

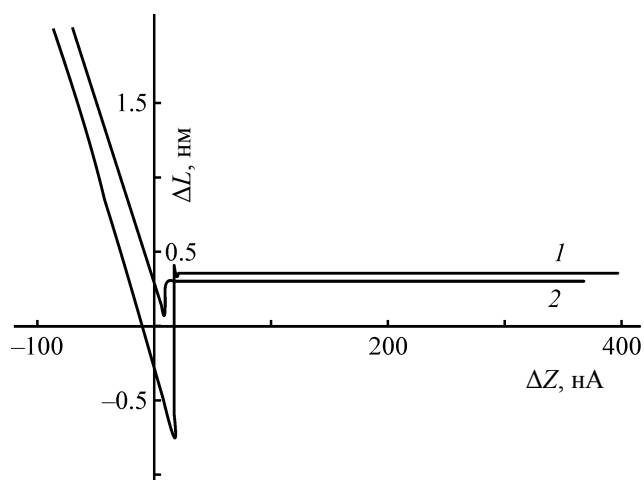
В качестве объекта исследования использовали глицилглицин (98.0–100.5%, Chem-Impex International) и глицилглицилглицин ( $\geq 99\%$ , Chem-Impex International), органические растворители для ГХ с чистотой  $\geq 99.9\%$ . Олигопептиды и орга-



**Рис. 5.** АСМ-Изображения пленок GlyGly (а, б) и GlyGlyGly (в, г) на гидрофильном (а, в) и гидрофобном (б, г) кремнии после выдерживания на воздухе в отсутствие органических паров.

нические растворители использовали без дополнительной очистки. В качестве подложек использовали гидрофобные и гидрофильные пластины монокристаллического кремния. Гидрофильную поверхность кремния получали путем ее обработки смесью концентрированной серной кислоты и пероксида водорода (2:3). Гидрофобную поверхность получали пассивацией очищенной кремниевой пластины в растворе плавиковой кислоты. После обработки пластины кремния промывали дистиллированной водой и сушили в потоке теплого воздуха.

Для получения пленок ди- и трипептидов на основе глицина по методике [33] использовали раствор олигопептидов ( $c$  1 мг/мл), приготовленный растворением точной навески в смеси метанол-вода, 1:1. Четыре порции по 10 мкл свежеприго-



**Рис. 6.** Кривые атомно-силовой спектроскопии для аморфной (1) пленки GlyGlyGly и пленки GlyGlyGly после насыщения парами этанола (2) на гидрофильной поверхности кремния.

товленного раствора ди- или трипептида последовательно наносили на поверхность кремниевой подложки и высушивали после нанесения каждой порции раствора горячим воздухом (45°C).

Для насыщения пленок олигопептидов GlyGly и GlyGlyGly парами органических соединений (пиридин, ацетонитрил, этанол) подложку с нанесенной пленкой помещали в чашку Петри с 200 мкл органического растворителя. Чашку Петри герметизировали и выдерживали при комнатной температуре 1 сут. Непосредственно перед исследованиями методом атомно-силовой микроскопии пленки сушили в потоке воздуха (45°C).

Изображения АСМ регистрировали с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47 Pro (НТ-МДТ, Россия). Измерения проводили на воздухе в полуконтактном режиме с частотой от 114 до 259 кГц и разрешением 512 точек на линию. Использовали стандартные кремниевые кантилеверы NSG-11 (НТ-МДТ, Россия). Для управления микроскопом использовали программное обеспечение Nova (НТ-МДТ, Россия). Все изображения АСМ получены при комнатной температуре. Температуру контролировали внешним термометром. Перед визуализацией микроскоп подвергали термическому уравниванию в течение не менее 1 ч. Изображения обрабатывали и анализировали с помощью программы Image Analysis (НТ-МДТ, Россия). Все изображения представлены в виде необработанных данных, за исключением 1D и/или 2D коррекции. Погрешность определения 5% по латеральному размеру и менее 1 нм по высоте. Измерения начинали через 15–20 мин после установки образцов в измерительную камеру. Время измерения образца варьировали от 1 до 3 ч.

Для исследования степени гидрофобности кремния методом АСС был использован микроскоп Solver P47 (НТ-МДТ, Россия). Применялись кремниевые кантилеверы CSG-11 с константой жесткости 0.03 Н/м. Для уменьшения ошибок, связанных с юстировкой и неточностью в определении постоянной упругости кантилевера, серии экспериментов проводились одним и тем же зондом.

С помощью атомно-силового микроскопа изучали особенности локального силового взаимодействия зонда с поверхностью. Получены силовые кривые, представляющие собой зависимость

величины изгиба кантилевера  $\Delta L$  (сила взаимодействия зонда с поверхностью) от величины перемещения пьезосканера (координата  $Z$ ) при подводе или отводе зонда и образца. Характерный вид силовой кривой  $\Delta L = f(z)$  представлен на рис. 6 [37].

Методом атомно-силовой микроскопии в режиме силовой спектроскопии была рассчитана сила адгезии  $F$  между поверхностью наконечника микрозонда и поверхностью образца по уравнению (1), отклонение кантилевера  $\sigma_c$  рассчитывали по уравнению (2).

$$F = k_c \sigma_c, \quad (1)$$

$$\sigma_c = \Delta L \frac{1}{\tan \alpha}, \quad (2)$$

где  $k_c$  – константа упругости кантилевера,  $\sigma_c$  – отклонение кантилевера  $\Delta L$  – величина изгиба кантилевера при отрыве,  $\alpha$  – угол наклона силовой кривой отвода АСС, характеризующий жесткость образца.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Морозова Анна Сергеевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9274-7958>

Зиганшина Суфия Асхатовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2827-2297>

Зиганшин Марат Ахмедович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8280-6774>

Бухараев Анастас Ахметович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0966-7616>

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-32-90101, приготовление образцов, АСМ, АСС измерения и их обработка, А.С. Морозова) в рамках государственного задания Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН» (С.А. Зиганшина, А.А. Бухараев), а также за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (М.А. Зиганшин).



## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kim S., Kim J.H., Lee J.S., Park C.B. // *Small*. 2015. Vol. 11. P. 3623. doi 10.1002/smll.201500169
- Wang T., Zhang Y.-R., Liu X.-H., Ge S., Zhu Y.-S. // *Biomolecules*. 2019. Vol. 9. P. 733. doi 10.3390/biom9110733
- Zelzer M., Ulijn R. V. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P.3351. doi 10.1039/C0CS00035C
- Marchesan S., Vargiu A.V., Styan K.E. // *Molecules*. 2015. Vol. 20. P. 19775. doi 10.3390/molecules201119658
- Sheehan F., Sementa D., Jain A., Kumar M., Tayarani-Najjaran M., Kroiss D., Ulijn R.V. // *Chem. Rev.* 2021. Vol. 121. P. 13869. doi 10.1021/acs.chemrev.1c00089
- Slabov V., Kopyl S., P. Soares dos Santos M., Kholkin A. Piezoelectricity in Self-Assembled Peptides: A New Way towards Electricity Generation at Nanoscale: IntechOpen, 2020. P. 1.
- Vandermeulen, G.W.M., Klok, H.-A. // *Macromolecular Biosci.* 2004. Vol. 4. P. 383. doi 10.1002/mabi.200300079
- Ziganshin M.A., Ziganshina S.A., Gubina N.S., Gerasimov A.V., Gorbachuk V.V., Bukharaev A.A. // *J. Chem.* 2015. Vol. 31. P. 1977. doi 10.13005/ojc/310415
- Mata A., Geng Y., Henrikson K.J., Aparicio C., Stock S.R., Satcher R.L., Stupp S.I. // *Biomaterials*. 2010. Vol. 31. P. 6004. doi 10.1016/j.biomaterials.2010.04.013
- Tomono T., Yagi H., Kanemoto S., Ukawa M., Miyata K., Shigeno K., Sakuma S. // *Int J Pharm.* 2022. Vol. 616. doi 10.1016/j.ijpharm.2022.121519
- Yang Y., Ulung K., Wang X., Horii A., Yokoi H., Zhang Sh. // *Nano Today*. 2009. Vol. 4. P. 193. doi 10.1016/j.nantod.2009.02.009
- Adler-Abramovich L., Kol N., Yanai I., Barlam D., Shneck R. Z., Gazit E. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49. P. 9939. doi 10.1002/anie.201002037
- Tamamis P., Adler-Abramovich L., Reches M., Marshall K., Sikorski P., Serpell L., Gazit E., Archontis G. // *Biophys. J.* 2009. Vol. 96. P. 5020. doi 10.1016/j.bpj.2009.03.026
- Dutta A., Dutt A., Drew M.G.B., Pramanik A. // *Supramolecular Chem.* 2008. Vol. 20. P. 625. doi 10.1080/10610270701565194
- Li H., Zhang F., Zhang Y., Hel J., Hu J. // *Acta Bioch. Biophys. Sin.* 2007. Vol. 39. P. 285. doi 10.1111/j.1745-7270.2007.00278.x
- Tao K., Makam P., Aizen R., Gazit E. // *Science*. 2017. Vol. 358. P. 1. doi 10.1126/science.aam9756
- Zasadzinski J., Viswanathan R., Madsen L., Garnæs J., Schwartz D. // *Science*. 1994. Vol. 263. P.1726. doi 10.1126/science.8134836
- Yuran, S., Razvag Y., Reches M. // *Acs Nano*. 201. Vol.6. P. 9559. doi 10.1021/nn302983e
- Joshi K.B., Verma S. // *J. Pept. Sci.* 2008. Vol. 14. P. 118. doi 10.1002/psc.955
- Yan X., Cui Y., He Q., Wang K., Li J. // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 1522. doi 10.1021/cm702931b
- Ryu J., Park Ch.B. // *Adv. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 3754. doi 10.1002/adma.200800364
- Зиганшин М.А., Ефимова И.Г., Бикмухаметова А.А., Горбачук В.В., Зиганшина С.А., Чукланов А.П., Бухараев А.А. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. С. 1. doi 10.7868/S0044185614010173
- Ziganshin M. Gubina N.S., Gerasimov A.V., Gorbachuk V.V., Ziganshina S.A., Chuklanov A.P., Bukharaev A.A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 7. P. 20168. doi 10.1039/C5CP03309H.
- Reches M., Gazit E. // *Nano Lett.* 2004. Vol. 4. P. 581. doi 10.1021/nl035159z
- Gazit E. // *Chem. Soc. Rev.* 2007. Vol. 36. P. 1263. doi 10.1039/b605536m
- Görbitz C.H. // *Chem. Eur. J.* 2001. Vol. 7. P. 5153. doi 10.1002/1521-3765(20011203)7:23<5153:aid-chem5153>3.0.co;2-n
- Rissanou A.N., Georgilis E., Kasotakis E., Mitraki A., Harmandaris V. // *J. Phys. Chem. (B)*. 2013. Vol. 117. P. 3962. doi 10.1021/jp311795b
- Acuña S.M., Veloso M.C., Toledo P.G. // *J. Nanomater.* 2018. Vol. P. 1. doi 10.1155/2018/8140954
- Huang R., Qi W., Su R., Zhao J., He Z. // *Soft Matter*. 2011. Vol. 7. P. 6418. doi 10.1039/c1sm05752a
- Evans P.G., Spalanka J.W. *Handbook of crystal growth*. 2015. P. 509.
- Lee J.S., Ryu J., Park C.B. // *Soft Matter*. 2009. Vol. 5. P. 2717. doi 10.1039/b906783c
- Ziganshin M.A., Morozova A.S., Ziganshina S.A., Vorobev V.V., Suwińska K., Bukharaev A.A., Gorbachuk V.V. // *Molecular Crystals Liquid Crystals*. 2019. Vol. 690. P.67. doi 10.1080/15421406.2019.1683311
- Морозова А.С., Зиганшина С.А., Бухараев А.А., Зиганшин М.А., Герасимов А.В. // *Поверхность*. 2020. Вып.5. С.73; Morozova A.S., Ziganshina S.A., Bukharaev A.A., Ziganshin M.A., Gerasimov A.V. // *J. Surface Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2020. Vol. 14. P. 499. doi 10.1134/S102745102003009X
- Romanyuk K., Slabov V., Alikin D., Zelenovskiy P., Correia M. R. P., Keller K., Ferreira R. A.S., Vasilev S., Kopyl S., Kholkin A. // *Appl. Mater. Today* 2022. Vol. 26. doi 10.1016/j.apmt.2021.101261
- Brooks J.S. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 2667. doi 10.1039/B913417B
- Sidney P.S., Marchant R.E. // *Surface Sci.* 2001. Vol. 491. P. 421. doi 10.1016/S0039-6028(01)01308-5
- Миронов В.Л. *Основы сканирующей зондовой микроскопии*. М.: Технофера, 2009. С. 144.

# Self-Organization of Di- and Triglycine Oligopeptides in Thin Films on the Surface of Hydrophilic and Hydrophobic Silicon Under the Action of Organic Compounds Vapors

A. S. Morozova<sup>a,\*</sup>, S. A. Ziganshina<sup>a</sup>, M. A. Ziganshin<sup>b</sup>, and A. A. Bukharaev<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420029 Russia*

<sup>b</sup> *A.M. Butlerov Chemical Institute, Kazan (Volga region) Federal University, Kazan, 420008 Russia*

*\*e-mail: morozova\_anna\_s@mail.ru*

Received March 31, 2022; revised May 16, 2022; accepted May 19, 2022

In this work the effect of the substrate hydrophobicity degree and the number of amino acid residues in the oligopeptide molecule on the self-assembly of glycyl-glycine and glycyl-glycyl-glycine under the action of vapors of organic compounds was studied. The effect of strong and weak protonodonor and protonoacceptor vapors on the morphology of thin films of oligopeptides based on glycine was studied by atomic-force microscopy. The possibility of the control of the oligopeptides self-assembly by precise selection of the substrate type and vapors of organic compounds used for thin films saturation has been demonstrated. A technique for surface state monitoring of the oligopeptides thin film using atomic force spectroscopy is proposed.

**Keywords:** oligopeptides, self-assembly, thin film, microstructure, nanostructure, atomic-force microscopy