

А. И. Литвинов, В. И. Морозов, М. К. Кадиров

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ЭПР ПРИ ИЗУЧЕНИИ МИЦЕЛЛЯРНОЙ И ДОМИЦЕЛЛЯРНОЙ АГРЕГАЦИИ АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Три-блок-сополимеры на основе полиэтиленоксида (ПЭО) и полипропиленоксида (ППО) представляют большой интерес в области биохимии в связи с особенностями их агрегации. В силу особенностей геометрии этих соединений силы, лежащие в основе процессов агрегации, в таких системах уменьшены, что вносит дополнительные сложности в процесс экспериментального детектирования процессов агрегации и разделения фаз.

Key words: ESR, spin probe, TEMPO, gadolinium, aggregation, amphiphiles, tri-block-copolymer.

Tri-block-copolymers based on polyethyleneoxide (PEO) and polypropyleneoxide (PPO) are of high interest in biochemistry due to their unique features of aggregation. Because of peculiarities of geometry of these compounds the forces that lay at the base of their aggregation processes are weaker, making it much more difficult to experimentally investigate their aggregation and phase separation.

Блок-сополимеры на основе полиэтиленоксида (ПЭО) и полипропиленоксида (ППО) представляют большой интерес в области биохимии в связи с особенностями их агрегации [1]. Параметры агрегации таких блок-сополимеров определяются не только структурой соединений, но и порядком следования блоков ПЭО и ППО [2]. В последние годы много работ было посвящено исследованию блок-сополимеров типа ПЭО-ППО-ПЭО и ППО-ПЭО-ППО, и особое внимание уделялось влиянию температуры на агрегацию и разделение фаз агрегатов [3]. В параметрах агрегации обратных плуроников R-типа наблюдаются интересные особенности [4]. В силу особенностей геометрии этих соединений силы, лежащие в основе процессов агрегации, в таких системах уменьшены, что вносит дополнительные сложности в процесс экспериментального детектирования процессов агрегации и разделения фаз.

С целью изучения влияния порядка следования блоков в блок-сополимерах нами были выбраны плуроники ПЭО13-ППО30-ПЭО13 (L64), ППО14-ПЭО24-ППО14 (17R4) и ППО8-ПЭО22-ППО8 (10R5). Эти блок-сополимеры представляют оба типа плуроников: прямые плуроники R-типа (L64) и обратные R-типа (10R5, 17R4). Особенностью этих блок-сополимеров является то, что в их растворах наблюдается разделение агрегатов по фазам при относительно низких температурах [5].

Введение

Известно, что в ряде лантаноидов наблюдается неоднородность различных термодинамических свойств, в том числе и способности к гидратации. Исследование методом EXAFS-спектроскопии водных растворов редкоземельных ионов в жидком и стеклообразном состояниях показало, что гидратные числа в аквакомплексах лантаноидов изменяются от девяти для легких ионов до восьми для тяжелых ионов, и что изменение гидратных чисел происходит в области промежуточных ионов Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} [6].

Информацию о локальной симметрии, создаваемой ближайшим окружением парамагнитного иона, можно также получить, применяя методы электронной радиоспектроскопии [7]. Искажение локальной симметрии комплексов характеризуется величинами параметров тонкой структуры, которые можно определить из положений разрешенных линий спектров ЭПР в застеклованных растворах или из температурных и частотных зависимостей ширины линий и времен спин-решеточной релаксации в жидких растворах.

Однако проведенные ранее исследования ширины линий ЭПР Gd^{3+} в жидких водных растворах дали противоречивые результаты. Одни авторы объясняли экспериментальные данные присутствием восьмикоординированных акваионов гадолиния [8], другие — девятикоординированных [9]. Не нашло аргументированного объяснения возрастание ширины линий с разведением при концентрациях гадолиния менее 0.1 М [10]. Кроме того, было показано, что линии ЭПР в жидких растворах уширены неоднородно [11].

Уширение линий с уменьшением концентрации Gd^{3+} ниже 0.2 М изначально пытались объяснить процессами комплексообразования. Более тщательные исследования показали, что при концентрациях Gd^{3+} $C \leq 0.1$ М в жидких водных растворах наблюдается частично разрешенная тонкая структура спектров ЭПР, характерная для твердых неупорядоченных систем (стекла, порошки). Измеряемая ширина линии в X-диапазоне длин волн в этом случае представляет собой огибающую для нескольких переходов.

Изменение физико-химических свойств раствора существенно влияет на ширину спектральных линий ионов Gd^{3+} при низких концентрациях парамагнитных частиц. Это делает спектр ионов гадолиния чувствительным к микроокружению в растворах амфифильных соединений. Ряд работ показывает связь спектральных характеристик Gd^{3+} с локализацией ионов в мицеллярных системах [12].

Одним из параметров, позволяющих использовать спектры ионов гадолиния для

изучения характеристик его микроокружения, является ширина спектральной линии электронного парамагнитного резонанса. Известно, что акваион ($[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$) обладает относительно низкой симметрией, приводящей к наличию в нулевом поле расщепления порядка $D=180$ Гс. Уширение спектра в этих условиях происходит в основном вследствие ротационной диффузии [13]. Повышение времени корреляции ротационной диффузии приводит к неполному усреднению неоднородно уширенного анизотропного спектра адсорбированной части ионов Gd^{3+} и увеличению ширины результирующей спектральной линии. Такое изменение скорости вращения акваионов гадолиния может происходить при внедрении их в полость мицеллярных агрегатов, внутри которой вязкость значительно отличается от средней вязкости раствора [14].

Экспериментальная часть

В литературе применение зондовых методик к исследованиям растворов блок-сополимеров L64, 17R4, 10R5 освещено относительно слабо, хотя они широко применяются в исследованиях плуроников с более длинными полиоксиэтиленовыми и полиоксипропиленовыми цепями [15].

Нами было проведено исследование зависимости времени корреляции ротационной диффузии зонда ТЕМПО в системах L64, 17R4 и 10R5 от температуры образца (Рис. 1).

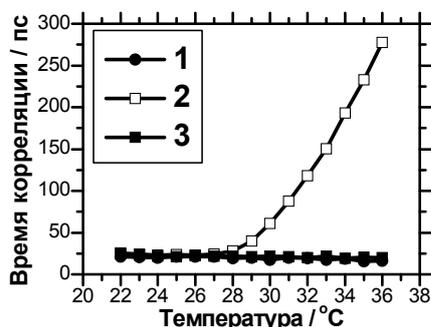


Рис. 1 - Зависимость времени корреляции зонда ТЕМПО от температуры растворов 20ммоль/л 17R4 (1), 10R5 (2), L64 (3)

Значительные изменения времени корреляции зонда наблюдаются только в растворе L64. Этот результат подтверждает высокую чувствительность зонда ТЕМПО к процессам мицеллярной агрегации в системах прямых плуроников Р-типа. Причины такой избирательной чувствительности зонда ТЕМПО к представителю прямых плуроников могут заключаться в отличии механизмов агрегации прямых и обратных блок-сополимеров этого типа. Известно, что при критической температуре мицеллообразования плуроник L64 образует в растворе мицеллы диаметром 14нм, при повышении температуры раствора выше точки КТМ эти агрегаты перестраиваются в иные объемные образования размерами 100-300нм. В то же время плуроники 17R4 и 10R5 не проявляют способности к формированию сферических мицеллярных

агрегатов. Чувствительность ТЕМПО к различиям в процессах агрегации усиливается тем, что молекулы этого зонда локализуются на относительно небольшой глубине внутри мицеллы, обычно не углубляясь далее гидрофильной оболочки.

Применение ионов гадолиния в качестве спиновых зондов сопряжено с рядом проблем. Интересующие нас параметры агрегации триблок-сополимеров зависят от температуры, но температура образца сказывается на ширине спектральной линии гадолиния. Для того, чтобы учесть сужение линии ЭПР ионов Gd^{3+} мы провели серию калибровочных экспериментов и определили значения ширины линии для каждого значения температуры образца. Далее ширина спектральных линий зонда в системах блок-сополимеров сравнивались с калибровочными значениями. Таким образом, для определения параметров агрегации блок-сополимеров были использованы значения отношения ширины линий спектра ЭПР гадолиния в исследуемой системе (W) к ширине спектральных линий гадолиния в воде (W_{aq}) при заданной температуре:

$$R_w = \frac{W}{W_{aq}}$$

Анализ значений R_w показал, что в системах L64 и 10R5 этот параметр слабо меняется на протяжении всего диапазона температур (Рис.2, 3). В системе 17R4 наблюдается значительный рост отношения ширины линий при температурах 30-34°C. Следует отметить, что распределение ионов гадолиния в объеме растворов блок-сополимеров неоднородно и особенно различается в водной и мицеллярной фазах после точки помутнения раствора.

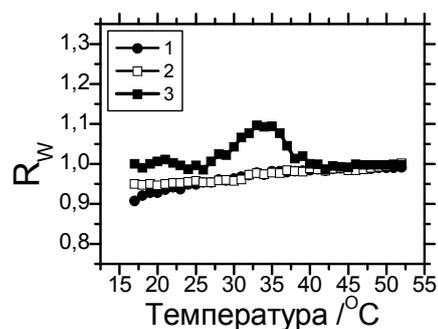


Рис. 2 - Зависимость значений R_w иона $\text{Gd}(\text{III})$ (1мМ) в растворах 20 мМ 10R5 (1), L64 (2), 17R4 (3) при pH = 5

Таким образом, была показана возможность использования парамагнитных ионов Gd^{3+} в качестве ЭПР-спектроскопических зондов при исследовании систем амфифильных три-блок-сополимеров, содержащих полиоксиэтиленовые цепи, в которых классические зонды оказываются малоэффективными.

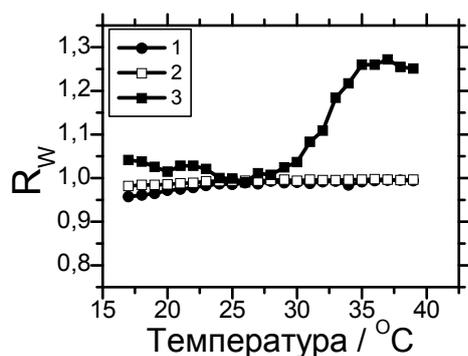


Рис. 3 - Зависимость значений R_w иона Gd(III) (1мМ) в растворах 20мМ 10R5 (1), L64 (2), 17R4 (3) при pH = 1

Благодарности

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по гос. Контракту 16.552.11.7060.

Литература

1. Riess, G., *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1107-1170 (2003)
2. Zhou Z., Chu B., *Macromolecules*, **27**, 2025–2033 (1994)

3. Hugouvieux V., Axelos M. A. V., Kol M., *Soft Matter*, **7**, 2580–2591 (2011)
4. Wang Q., Li L., Jiang S., *Langmuir*: the ACS journal of surfaces and colloids, **21**, 9068–9075 (2005)
5. Patel T., Bahadur P., Mata J., *Journal of colloid and interface science*, **345**, 346–50 (2010)
6. Yamaguchi T., Nomura M., Wakita H., Ohtaki H., *The Journal of Chemical Physics*, **89**, 5153-5167 (1988)
7. Литвинов А.И., Захарова Л.Я., Кадиров М.К., *Вестник Казанского технологического университета*, **4**, 13-17 (2012)
8. Powell D.H., Merbach A.E., Gonzalles G., Bruecher E., Nicskei K., Ottaviani F., Koehler K., von Lelewsky A., Grinberg O.Ya., Lebedev Ya.S., *Helvetica Chimica Acta*, **76**, 2129–2146 (1993)
9. Southwood-Jones R. V., Earl W.L., Newman K.E., Merbach A.E., *The Journal of Chemical Physics*, **73**, 5909-5914 (1980)
10. Sur S.K., Bryant R.G., *Journal of Magnetic Resonance, Series B*, **111**, 105–108 (1996)
11. Вишневская Г.П., Фролова Е.Н., Фахрутдинов А.Р., *ЖФХ*, **76**, 874-883 (2002)
12. Amirov R., Nugaeva Z.T., Mustafina A.R., Fedorenko S.V., Morozov V.I., Kazakova E.Kh., Habicher W.D., Kononov A.I., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **240**, 35–43 (2004)
13. Yaita T., Narita H., Suzuki Sh., Tachimori Sh., Shiwaku H., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **239**, 371–375 (1999)
14. Lindgren M., Laaksonen A., Westlund P., *Physical chemistry chemical physics*: PCCP, **11**, 10368–10376 (2009)
15. Bromberg L.E., Barr D. P., *Macromolecules*, **32**, 3649–3657 (1999)

© А. И. Литвинов - асп. лаб. ЭХС ИОФХ им. А. Е. Арбузова, litvinovAI988@gmail.com; В. И. Морозов - к.х.н., науч. сотр. лаб. ЭХС им. А. Е. Арбузова, mtoogoozz2004@mail.ru; М. К. Кадиров д-р хим. наук, с.н.с. лаб. ЭХС ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, проф. каф. физики КНИТУ, kamaka59@gmail.com.