

А. И. Литвинов, В. И. Морозов, М. К. Кадилов,
Е. С. Нефедьев

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ЭПР СПИНОВЫХ ЗОНДОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПРОЦЕССОВ АГРЕГАЦИИ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Амфифильные соединения вызывают большой интерес в науке. Одной из актуальных задач физической химии является установление механизмов агрегации амфифильных соединений в мицеллярной и в домицеллярной областях концентраций. Существует множество методик изучения процессов агрегации этих соединений. В данной работе продемонстрированы возможности и ограничения одного из таких методов – метода ЭПР спиновых зондов.

Key words: ESR, spin probe, TEMPO, aggregation, amphiphiles.

Amphiphilic compounds arouse high interest in science. One of problems of physical chemistry nowadays is to determine precise schemes of aggregation of amphiphilic compounds in both micellar and premicellar ranges of concentrations. Lots of experimental techniques suitable for that task are known. Current work depicts the capabilities and limitations of one such methods – the ESR of spin probes method.

Амфифильные соединения широко распространены и применяются, как в промышленности, в быту, так и в академических исследованиях. Мицеллярные и везикулярные агрегаты амфифилов служат моделями системами для биологических систем, применяются в роли нанореакторов, могут применяться в качестве наноконтейнеров. Самоорганизованные пленки амфифильных молекул на поверхности используются в качестве модификаторов адгезии, и химически мягких масок при эпитаксии и др. Исследование механизмов объемной и поверхностной агрегации является важной задачей физической химии, но решение этой задачи стандартными методами физической химии проблематично.

Одной из современных задач современной супрамолекулярной химии является установление механизмов образования объемных и поверхностных агрегатов амфифильных соединений. Понимание этих процессов позволит с высокой точностью контролировать самосборку наночастиц, повысит управляемость многих реакций. Отдельный интерес в этой области всегда представляли системы с низкими концентрациями амфифильных соединений.

Одним из методов исследования агрегации амфифильных систем является метод ЭПР спиновых зондов. Известны приложения этого метода к задачам исследования поверхностной агрегации амфифильных соединений [1]. Этот метод имеет ряд неоспоримых достоинств, таких, как высокая чувствительность к молекулам окружения зонда. Однако чувствительность метода ограничена выбором молекулы зонда и ее локализацией в исследуемой системе.

Введение

ЭПР широко применяется в исследованиях как гомогенных, так и микрогетерогенных систем. Высокая чувствительность метода позволяет с большой точностью определять ряд характеристик парамагнитных частиц. Кроме того, многие параметры парамагнитных частиц зависят от их

взаимодействия с окружением, например, от микровязкости среды вокруг парамагнитного центра. Это свойство лежит в основе метода ЭПР спиновых зондов. Непосредственная регистрация продуктов распада в перфторсульфонированных мембранах [2-4], и метод спиновых зондов в исследованиях мицелл классических ПАВ [5], поверхностно-активных каликсаренов [6] и полимеризации [7], ЭПР-имиджинг парамагнитного центра в полимерах [8] показывают большие возможности метода ЭПР в исследованиях таких систем.

Введение нитроксильных радикалов в супрамолекулярные системы позволяет изучать параметры их агрегации и динамику этих процессов методом ЭПР. Гидрофобная природа спинового зонда ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксил), как и многих его аналогов, обуславливает его преимущественную сольубилизацию внутри мицелл, или иных агрегатов амфифильных соединений. Спектр ЭПР свободного нитроксильного радикала содержит информацию о природе микроокружения радикала. Если молекула, к которой присоединен радикал, вращается свободно и изотропно, спектр будет состоять из трех линий равной интенсивности и ширины. Если же вращение метки затруднено, в частности, взаимодействием с молекулами окружения, ширина линий, и, как следствие, высота линий будут изменяться. Уширение линии будет зависеть от ориентации атома азота в магнитном поле, так, ширина высокопольной линии $m_N(-1)$ будет больше, чем низкопольной $m_N(+1)$. Особенность использования спиновых зондов и меток заключается в том, что исследуемая система не вносит дополнительных расщеплений в наблюдаемый спектр, тем самым не усложняя анализ результатов.

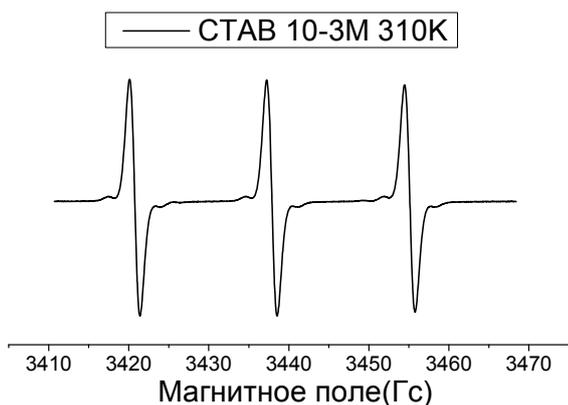


Рис. 1 - Характерный спектр $5 \cdot 10^{-4}$ М ТЕМПО в растворе 10^{-3} М ЦТАБ при 310 К

Для процессов, соответствующих времени корреляции от 0.01 до 10 нс, скорость вращения нитроксильного радикала характеризуется временем корреляции τ_c , описываемым выражением:

$$\tau_c = 6.5 \cdot 10^{-10} \cdot W_0 \left(\sqrt{\frac{h_0}{h_{-1}}} + \sqrt{\frac{h_0}{h_{+1}}} - 2 \right) \text{ [сек.]} \quad (1)$$

где W_0 – ширина центральной линии, h_0, h_{+1}, h_{-1} – высота от пика до пика центральной, низкочастотной и высокочастотной линий, соответственно (Рис.2.б) [9]. Время корреляции τ_c определяется как время, необходимое молекуле зонда для поворота на угол в один радиан.

Возможны и другие применения спиновых зондов, например, в качестве электрохимических зондов [10]. Возможны и применения в экспериментах по электрохимии, совмещенной с ЭПР [11-13].

Преимущества метода ЭПР спиновых зондов позволили предположить, что он может быть эффективно использован для исследования домицеллярной агрегации разбавленных растворов амфифильных соединений. В ряде случаев такой подход дал положительные результаты [1]. Тем не менее, существует ряд ограничений метода, делающих его малоприменимым для исследования многих амфифильных систем. Так, в данной работе были проанализированы результаты применения метода ЭПР спиновых зондов к изучению некоторых катионных ПАВ и биологически активных амфифилов в низких концентрациях.

Экспериментальная часть

Методом ЭПР спинового зонда были исследованы растворы ЦТАБ (цетилтриметиламмоний бромид), Диклофенак (2-(2-(2,6-Дихлорфениламино)фенил)уксусная кислота), ПАБК (*Para*-аминобензойная кислота) в концентрациях от 10^{-5} до 10^{-14} М. Растворы с концентрацией амфифила менее 10^{-5} М приготавливались методом последовательных разбавлений. Растворы выдерживались при температуре 22°C не менее 18 часов перед экспериментом и термостатировались в течение

получаса для каждого значения температуры во время эксперимента.

Ранее нами было показано, что при концентрациях ЦТАБ, близких к критической концентрации мицеллообразования, наблюдаются переходные процессы, сильно зависящие от температуры раствора. Однако снижение концентрации амфифила в этом случае приводит к резкому падению плотности агрегатов в растворе и не позволяет в полной мере использовать метод ЭПР спиновых зондов. Результаты исследования методом ЭПР зонда ТЕМПО растворов ЦТАБ с концентрациями 10^{-9} , 10^{-7} , 10^{-4} и 10^{-3} М не позволяют выявить неких особенностей агрегации в указанном диапазоне концентраций (Рис.2). Детальный анализ статистического распределения результатов эксперимента показал, что большинство точек лежат в пределах доверительного интервала друг от друга. Лишь в некоторых областях наблюдается заметное отклонение времени корреляции зонда от общего тренда. Процессы, протекающие в этих областях, не ясны и требуют более детального анализа методами физической химии.

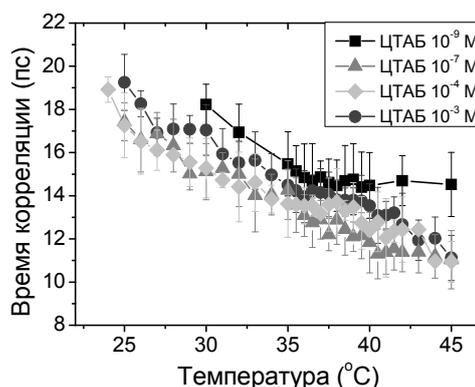


Рис. 2 - Зависимость времен корреляции спинового зонда ТЕМПО от температуры раствора для растворов ЦТАБ 10^{-9} , 10^{-7} , 10^{-4} и 10^{-3} М

Аналогичные исследования были проведены для растворов коммерчески доступного препарата Диклофенак (Рис.3.). В этом случае особое внимание было уделено влиянию магнитных полей на образование агрегатов в растворе. Однако и в этом случае статистический разброс результатов перекрывает возможный эффект уплотнения агрегатов в растворе. Отдельно стоит отметить, что невозможно найти достоверных отличий не только между экранированным раствором и не экранированным, но и между растворами с различными концентрациями исследуемого вещества. Это может свидетельствовать о том, что влияние магнитного поля на и без того малозаметные домицеллярные супрамолекулярные ансамбли столь мало, что метод ЭПР спиновых зондов оказывается для этого эффекта недостаточно чувствительным.

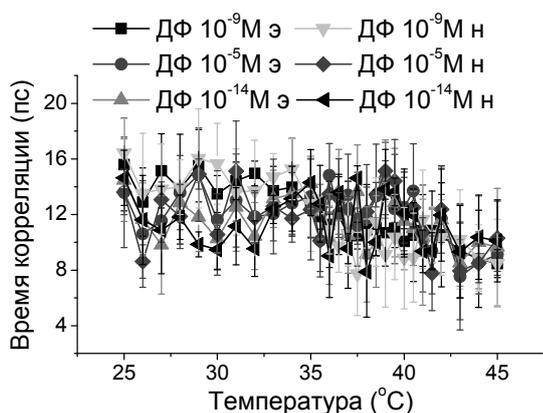


Рис. 3 - Зависимость времен корреляции спинового зонда ТЕМПО от температуры раствора для растворов Диклофенак 10^{-14} , 10^{-9} , 10^{-6} М приготовленных с использованием пермаллового контейнера(э) и без (н)

В ряде случаев неправильный подбор зонда может дать отрицательные результаты и при исследовании растворов с концентрациями выше 10^{-5} М. Так, при исследовании зондом ТЕМПО агрегации ПАБК в концентрациях 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} М удается лишь зафиксировать наличие области температур, при которых в растворах начинают происходить структурные изменения (Рис.4.). Судить об этом возможно только по увеличенному статистическому разбросу результатов при температурах выше 35°C . Проследить детально эти преобразования и выявить характерные для переходов энергии активации, очевидно лежащие очень близко друг от друга, не представляется возможным на основании одних лишь данных этого исследования.

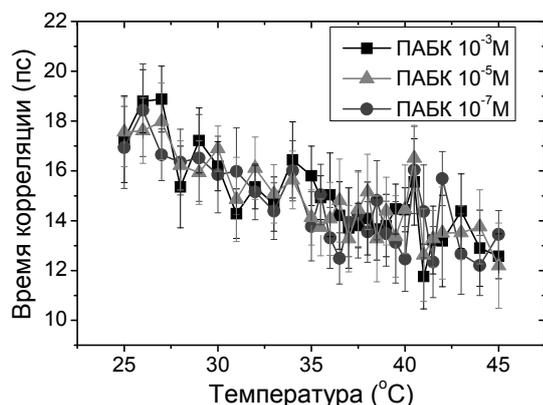


Рис. 4 - Зависимость времен корреляции спинового зонда ТЕМПО от температуры раствора для растворов ПАБК 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} М

Таким образом, было показано, что установление наличия агрегатов в системах соединений ЦТАБ, Диклофенак и ПАБК с концентрацией исследуемого вещества ниже 10^{-5} М на основании данных только метода ЭПР спиновых зондов чаще всего оказывается невозможно. Использование более селективных типов зондов, или введение в систему спин-меченных молекул исследуемого вещества может позволить обойти это

ограничение, хотя и не полностью [14]. Лишь применение комплекса современных физико-химических методов в купе с аккуратным статистическим анализом результатов и их воспроизводимости могут позволить приблизиться к пониманию процессов домицеллярной ассоциации амфифильных соединений.

Благодарности

Работа выполнена в рамках ПНР 4 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.

За предоставленные материалы выражаем благодарность д.х.н. Рыжкиной И.С., в.н.с. лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем Института Органической и Физической Химии им. А.Е. Арбузова.

Литература

- [1] Литвинов А.И., Мицеллярная и предмицеллярная агрегация оксигетилированных каликсаренов / Литвинов А.И., Валева Ф.Г., Захарова Л.Я., Соловьева С.Е., Антипин И.С., Кадилов М.К. // Изв. РАН Сер. Хим. 2013, №6, С1350-1353
- [2] Kadirov, M.K. Membrane-derived fluorinated radicals detected by electron spin resonance in UV-irradiated Nafion and Dow ionomers: effect of counterions and H₂O₂. / M.K. Kadirov, A. Bosnjakovic, S. Schlick // The journal of physical chemistry. B. – 2005. – V. 109. – № 16. – P.7664–70.
- [3] Danilczuk, M. Direct ESR and spin trapping methods for the detection and identification of radical fragments in Nafion membranes and model compounds exposed to oxygen radicals / M. Danilczuk, A. Bosnjakovic, M.K. Kadirov, S. Schlick // Journal of Power Sources. – 2007. – V. 172. – № 1. – P.78–82.
- [4] Bosnjakovic, A. Using ESR spectroscopy to study radical intermediates in proton-exchange membranes exposed to oxygen radicals / A. Bosnjakovic, M.K. Kadirov, S. Schlick // Research on Chemical Intermediates. – 2007. – V. 33. – № 8. – P.677–687.
- [5] Паширова, Т. Н. Супрамолекулярные системы на основе 4-аза-1-алкил-1-азониабицикло[2.2.2]октан бромидов / Т.Н. Паширова, Р.Р. Кашапов, Е.П. Жильцова, С.С. Лукашенко, А.И. Литвинов, М.К. Кадилов, Л.Я. Захарова, А.И. Коновалов // Изв. АН Сер. Хим. – 2010. - №9. – С.1699–1706.
- [6] Zakharova, L. Novel Membrane Mimetic Systems Based on Amphiphilic Oxyethylated Calix[4]arene: Aggregative and Liquid Crystalline Behavior / L. Zakharova, Y. Kudryashova, N. Selivanova, M. Voronin, A. Ibragimova, S. Solovieva, A. Gubaidullin, A. Litvinov, I. Nizameev, M. Kadirov, Y. Galyametdinov, I. Antipin, A. Konovalov // J. Membrane Sci. - 2010. - V. 364. - P. 90-101
- [7] Nefed'ev, E.S. Kinetics of the thiokol-epoxy cure process as studied by the ESR spin probe method / E.S. Nefed'ev, V.A. Silaev, T.Yu. Mirakova, M.K. Kadirov, A.V. Il'yasov // Polymer – 1992. – V.33. – No.18. – P.3911-3915
- [8] Nefed'ev, E.S. EPR imaging study of paramagnetic centre distribution in thiokol-epoxy hermetics / E.S. Nefed'ev,

- K.M. Musin, T.Yu.Mirakova, M.K. Kadirov, K.L. Aminov, K.M. Salikhov, V.A. Silaev // *Applied Magnetic Resonance* – 1996 – V.11. – No.1 – P.115-123
- [9] Vijayan S. Effect of salt and aging on aqueous surfactant formulations for tertiary oil recovery: A correlation of physical properties with microstructure using spin-labels / S. Vijayan, C. Ramachandran, D.O. Shah // *Journal of the American Oil Chemists Society*. – 1981. – V. 58. – № 4. – P.566–573.
- [10] Холин, К.В. Электрохимическое генерирование и мониторинг методами ЭПР и электрохимии парамагнитных центров в комплексе Ru(bpy)₃ / К.В. Холин, М.И. Валитов, Д.М. Кадилова, В.А. Бурилов, А.Р. Мустафина, М.К. Кадилов // *Вестник Казанского технологического университета*. -2012. -11. - с.240-242.
- [11] Холин, К.В. Электрохимия-ЭПР бирадикала на основе пиразолзамещенных нитронилнитроксильных радикалов с полиметиленовым связующим фрагментом / К.В. Холин, М.К. Кадилов, Е.В. Третьяков, В.И. Овчаренко, О.Г. Синяшин // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. - №12. - с.162-166.
- [12] Кадилов, М.К. Циклическая вольтамперометрия нитронил- и иминонитроксильных, детектируемая методом электронного парамагнитного резонанса / М.К. Кадилов, Е.В. Третьяков, Ю.Г. Будникова, К.В. Холин, М.И. Валитов, В.Н. Вавилова, В.И. Овчаренко, Р.З. Сагдеев, О.Г. Синяшин // *Журнал физической химии*. – 2009. – Т.83. - №12. - с.1-8.
- [13] Будникова, Ю.Г. Электрохимия нитронил- и иминонитроксильных / Ю.Г. Будникова, Т.В. Грязнова, М.К. Кадилов, Е.В. Третьяков, К.В. Холин, В.И. Овчаренко, Р.З. Сагдеев, О.Г. Синяшин // *Журнал физической химии*. - 2009. – Т.83. - №11. - с.2169-2174.
- [14] Литвинов, А.И. Особенности применения спинового зонда 10-МЕ-ФТН при изучении структурных перестроек агрегатов смешанных ионных ПАВ / А.И. Литвинов, К.В. Холин, В.И. Морозов, М.К. Кадилов, Е.С. Нефедьев // *Вестник Казанского технологического университета*. -2012. -15. - с.104-106

© **А. И. Литвинов** - к.х.н., мл. науч. сотр. лаб. ЭХС ИОФХ им. А. Е. Арбузова, litvinovAI988@gmail.com; **В. И. Морозов** к.х.н., науч. сотр. лаб. ЭХС им. А. Е. Арбузова, mmooroozz2004@mail.ru; **М. К. Кадилов** - д.х.н., ст. науч. сотр. той же лаборатории, проф. каф. физики КНИТУ, kamaKa59@gmail.com; **Е. С. Нефедьев** - д.х.н., проф., зав. каф. физики КНИТУ, nefediev@kstu.ru.