

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 плюроники 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 плюроники ПЭО13-ППО30-ПЭО13 (L64), ППО14-ПЭО24-ППО14 (17R4) и ППО8-ПЭО22-ППО8 (10R5). Эти блок-сополимеры представляют оба типа плюроники: прямые плюроники P-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].

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 комплекса характеризуется величинами параметров тонкой структуры, которые можно определить из положения 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 ($[Gd(H_2O)_8]^{3+}$) 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: 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 $Gd(III)$ (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 $pH = 1$