

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 солюбилизацию 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 $mN(-I)$ будет больше, чем низкопольной $mN(+I)$.

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 $5 \cdot 10^{-4}$ МТЕМПО 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, описываемым выражением: τ_c [сек.] (1) где τ_c - ширина центральной линии, τ_c - высота от пика до пика центральной, низкопольной и высокопольной линий, соответственно (Рис.2.6) [9]. Время корреляции 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 (Пара-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 спиновое зонда ТЕМПО от температуры раствора для растворов ЦТАБ 10-9, 10-7, 10-4 и 10-3М 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 спиновое зонда ТЕМПО от температуры раствора для растворов Диклофенак 10-14, 10-9, 10-6М 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 10-5М. Так, при исследовании зондом ТЕМПО агрегации ПАБК в концентрациях 10-3, 10-5, 10-7М 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 35оС. 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 спиновое зонда ТЕМПО от температуры раствора для растворов ПАБК 10-3, 10-5, 10-7М 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.