

УДК 541(64+49):539.26

## РЕНТГЕНОВСКОЕ ДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЮРОНИКА F-127 И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОМ<sup>1</sup>

© 2008 г. О. В. Шаталова\*, А. В. Кривандин\*, Н. А. Аксенова\*\*, А. Б. Соловьева\*\*

\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
119334 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 14.02.2007 г.

Принята в печать 04.09.2007 г.

Методами рентгеновского дифракционного анализа в области малых и больших углов рассеяния исследована структура плюроника F-127 и его комплексов с тетрафенилпорфирином. Образцы, полученные выпариванием растворов плюроника и его смесей с тетрафенилпорфирином в хлороформе и в воде, имели аморфно-кристаллическое слоевое строение с кристаллической фазой полиэтиленоксида. Период повторяемости слоев в образцах, приготовленных из водного раствора плюроника, был больше, чем в образцах на основе растворов полимера в хлороформе, что, по-видимому, объясняется более высокой гидратацией образцов, полученных первым способом. Присутствие тетрафенилпорфирина в образцах не оказывало заметного влияния на параметры кристаллической и слоевой структуры плюроника. Установлено, что при содержании тетрафенилпорфирина, не превосходящем предел его солюбилизации плюроником, тетрафенилпорфирин концентрируется в аморфных слоях плюроника в некристаллическом мелкодисперсном виде.

### ВВЕДЕНИЕ

Для повышения эффективности воздействия низкомолекулярных агентов на “живые” системы в настоящее время ведется активный поиск путей их “направленной доставки” в субстрат клетки через плазматические мембранны. Для этой цели, в частности, используются полимеры с амфи菲尔ными свойствами, способные к образованию комплексов и солюбилизации “целевых молекул” (лекарственных препаратов, флуоресцентных меток, фотосенсибилизаторов).

К наименее токсичным амфи菲尔ным полимерам относятся тройные блок-сополимеры этиленоксида (А) и пропиленоксида (Б), типа АБА (плюроники). Плюроники облегчают трансмембранный перенос цитостатических антибиотиков в опухолевые клетки [1, 2] и усиливают их терапевтическое действие [3].

В водных растворах плюроники образуют мицеллы. При увеличении концентрации полимера в растворе мицеллы приобретают упорядоченное расположение (кубические и гексагональные структуры) или перестраиваются, формируя слоевые структуры [4, 5].

Плюроники могут солюбилизировать водонерастворимые порфириновые соединения – эффективные фотосенсибилизаторы генерации синглетного кислорода, которые используются в фотодинамической терапии рака [6]. При этом образуются комплексы порфирин–плюроник, активные в процессе фотоокисления триптофана – реакции, которая применяется для тестирования активности водорастворимых фотосенсибилизаторов [6]. Для солюбилизации водонерастворимых порфириновых фотосенсибилизаторов обычно сначала готовят раствор плюроника и порфирина в общем растворителе. Затем этот растворитель удаляют (выпаривают) и получают порфиринодержащую полимерную пленку, которую растворяют в целевом растворителе (метод твердых пленок).

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант 2280).

E-mail: A.Krivandin@sky.chph.ras.ru (Кривандин Алексей Владимирович).

В настоящей работе методами рентгеновского дифракционного анализа изучено влияние природы растворителя на структуру плюроника F-127 ( $A_{100}B_{65}A_{100}$ ) и его комплексов с тетрафенилпорфирином (ТФП), полученных при испарении хлороформных и водных растворов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали плюроник F-127 (BASF, США) с молекулярной массой  $M_w = 12.6 \times 10^3$  и ТФП ("Merck", Германия). Образцы представляли собой растертые в порошок пленки плюроника, содержащие и не содержащие ТФП. Пленки получали двумя способами.

1. Исходный плюроник (ПЛ-1) растворяли в хлороформе без ТФП или совместно с ТФП (отношение мольной концентрации ТФП к мольной концентрации плюроника  $q = 0.6, 1.0, 1.8$ ) и затем хлороформ удаляли выпариванием на воздухе при  $\sim 50^\circ\text{C}$  (образцы ПЛ-2 и ТФП-ПЛ-2).

2. Образцы ПЛ-2 и ТФП-ПЛ-2 ( $q = 0.6$ ) растворяли в воде и затем воду удаляли выпариванием на воздухе при  $\sim 80^\circ\text{C}$  (образцы ПЛ-3 и ТФП-ПЛ-3).

Были также исследованы порошки ПЛ-2 и ТФП-ПЛ-2, выдержаные 18 ч при комнатной температуре в закрытом эксикаторе, внутри которого находилась емкость с водой (образцы ПЛ-4 и ТФП-ПЛ-4); порошок ПЭГ 6000 с  $M_w = 6 \times 10^3$  ("Ferak", Германия); порошок поликристаллического ТФП, полученный после растворения ТФП в хлороформе и последующего выпаривания хлороформа на воздухе при  $\sim 50^\circ\text{C}$ .

Концентрация растворов плюроника в хлороформе и в воде при приготовлении образцов составляла  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л. Готовые образцы хранили в закрытых пробирках Эппendorфа при комнатной температуре.

Рентгеновские дифракционные измерения проводили в области малых и больших углов рассеяния на автоматизированном дифрактометре с линейным координатным детектором, изготовленным в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) [7]. Источником рентгеновского излучения служила трубка с медным анодом БСВ29Си с Ni-фильтром. Рентгеновский пучок фокусировался стеклянным зеркалом и коллимировался щелями. Образцы плюроника

находились в герметично закрытых кюветах с окнами для рентгеновского пучка, сделанными из тонкой полимерной пленки. Измерения проводили "на просвет" при комнатной температуре. Расстояние от образцов до плоскости регистрации составляло 415 мм при исследовании в области малых углов рассеяния и 140 мм при исследовании в области больших углов рассеяния. Экспериментальные кривые рентгеновского рассеяния для каждого образца умножали на коэффициент поглощения рентгеновского излучения  $K_n$ , определенный для этого образца, и вычитали фоновое рассеяние, измеренное с кюветой без образца. Интенсивность нормировали на количество образца делением на  $\ln(K_n)$ . Для кривых малоуглового рассеяния вводили коллимационную поправку по методу [8], используя программу PRO, разработанную в Институте кристаллографии РАН. На всех дифрактограммах, приведенных ниже, по оси абсцисс отложен модуль дифракционного вектора  $S = 2\sin\theta/\lambda$ , где  $\theta$  – половина угла рассеяния,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (0.154 нм).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Структура плюроника F-127*

В области больших углов рассеяния дифрактограммы образцов плюроника F-127, полученных в разных условиях (ПЛ-1, ПЛ-2, ПЛ-3), выглядят одинаково. Рефлексы (дифракционные максимумы) на этих дифрактограммах имеют одинаковые положение и ширину. На рис. 1а приведена дифрактограмма образца ПЛ-2. Сильные узкие рефлексы вызваны дифракцией на кристаллической фазе. Диффузное рассеяние, лежащее под этими рефлексами, имеет форму широкого размытого максимума (гало) и связано с наличием аморфной фазы. Предположительная форма этого гало показана на рис. 1 штриховой линией. Таким образом, все исследованные образцы плюроника, судя по дифракции в области больших углов рассеяния, имеют одинаковую аморфно-кристаллическую структуру независимо от способа их получения.

Для выяснения происхождения дифракционных максимумов на дифрактограммах образцов плюроника был исследован ПЭГ 6000, молекулярная масса которого ( $M_w = 6 \times 10^3$ ) близка к ММ

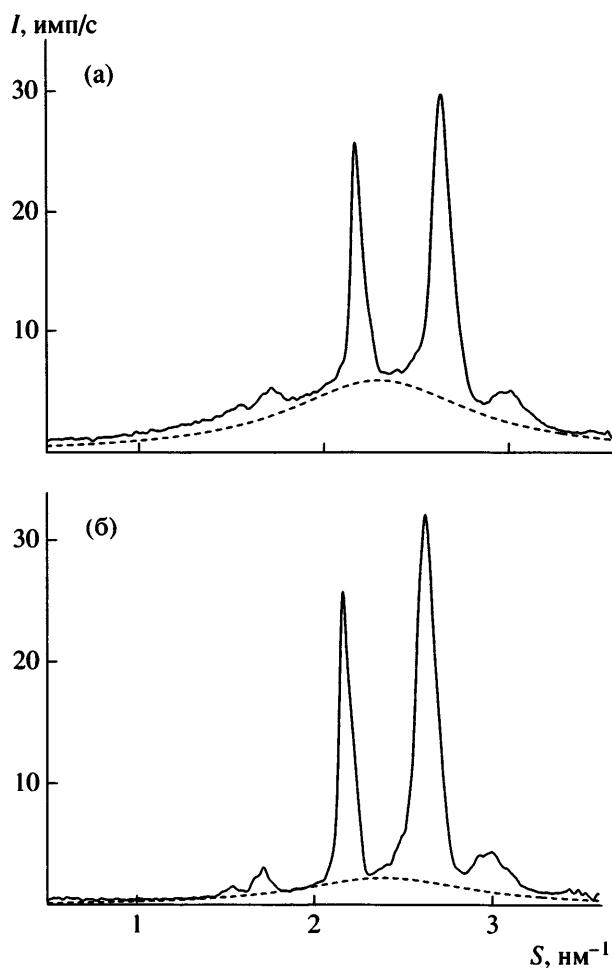


Рис. 1. Большеугловые дифрактограммы образца плюроника F-127, полученного из хлороформа (а), и ПЭГ 6000 (б). Пояснения в тексте.

одного блока ПЭО ( $M_w \approx 4.7 \times 10^3$ ) в молекуле плюроника F-127.

Дифрактограмма ПЭГ 6000 (рис. 1б) содержит те же рефлексы, что и дифрактограммы образцов плюроника. Следовательно, кристаллическая фаза плюроника образована фрагментами ПЭО и имеет такую же пространственную структуру, как кристаллическая фаза ПЭО. Два основных рефлекса на дифрактограммах образцов плюроника и ПЭГ 6000 можно проиндцировать как (120) и (014), используя параметры решетки ПЭО [9] –  $a = 0.804 \text{ нм}$ ,  $b = 1.30 \text{ нм}$ ,  $c = 1.95 \text{ нм}$ ,  $\beta = 125.4^\circ$ , пространственная группа  $P2_1/a-C_{2h}$ .

Размеры кристаллических областей в направлении, перпендикулярном макромолекулярным цепям, были рассчитаны по ширине рефлекса (120) по формуле  $L_{120} = (\Delta_{120}^2 - \Delta_{\text{инстр}}^2)^{-1/2}$ , где  $\Delta_{120}$  –

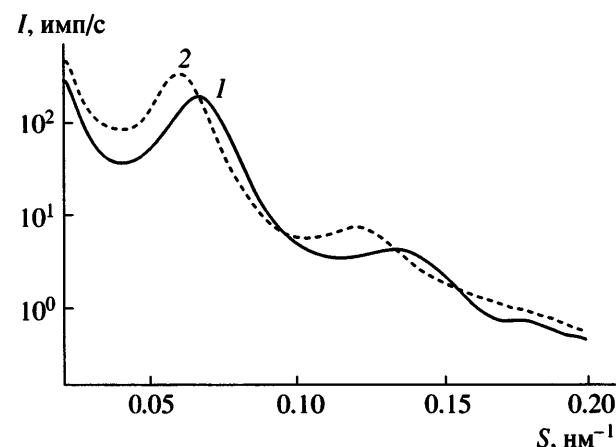


Рис. 2. Малоугловые дифрактограммы образцов плюроника F-127, полученных из растворов плюроника в хлороформе (1) и в воде (2). Логарифмический масштаб интенсивности.

ширина рефлекса (120) на половине его высоты,  $\Delta_{\text{инстр}}$  – инструментальное уширение рефлекса, выраженные в единицах  $S$ . Как для ПЭГ 6000, так и для плюроника величина  $L_{120} \approx 20 \text{ нм}$ . Степень кристалличности, рассчитанная как отношение интегральной интенсивности кристаллических рефлексов к общей интегральной интенсивности на участке  $S = 1.0\text{--}3.5 \text{ нм}^{-1}$ , составляет ~50% для плюроника и ~75% для ПЭГ 6000. Используя полученную для плюроника степень кристалличности ~50% и учитывая, что в плюронике кристаллическая фаза образована ПЭО и его содержание равно 70%, приходим к выводу, что в плюронике, как и в ПЭГ 6000, ~70% всего ПЭО находится в кристаллической форме, а ~30% в аморфной.

В области малых углов рассеяния для образцов ПЛ-2 и ПЛ-3 наблюдаются два широких дифракционных максимума: сильный первый рефлекс и гораздо более слабый второй (рис. 2). Абсцисса у второго рефлекса в 2 раза больше, чем у первого. Например, для образцов, полученных из хлороформа, первый рефлекс имеет максимум при  $S_1 \approx 0.067 \text{ нм}^{-1}$ , второй рефлекс – при  $S_2 \approx 0.135 \text{ нм}^{-1}$ . Такая дифракционная картина свидетельствует о периодической слоевой структуре исследованных образцов. Период повторяемости слоев  $D \approx 1/S_1$ . Например, для образцов ПЛ-2 величина  $D \approx 15 \text{ нм}$ .

Похожая дифракционная картина с двумя максимумами в области малых углов рассеяния наблюдалась также для образцов ПЛ-1, но дифрак-

## Параметры слоевой структуры образцов плюроника F-127

Образец	$S_1$ , нм $^{-1}$	$\Delta S$ , нм $^{-1}$	$D$ , нм	$K$ , %	$L_{kp}$ , нм	$L_{am}$ , нм	$\sigma/D$
ПЛ-1	0.065	0.025	15.4	70	11.0	4.4	0.20
ПЛ-2	0.067	0.018	15.0	80	12.0	3.0	0.16
ПЛ-3	0.060	0.015	16.7	80	13.2	3.5	0.16
ПЛ-4	0.057	0.021	17.5	70	12.0	5.5	0.20

ционные максимумы в данном случае были менее четкими.

По-видимому, как и у многих других аморфно-кристаллических полимеров, слоевая структура плюроника представляет собой чередование аморфных и кристаллических слоев. Кристаллическая фаза представлена слоями ПЭО, а аморфные слои образованы ППО и ПЭО.

Положение, интенсивность и ширина малоугловых рефлексов для исследованных образцов плюроника различаются, что указывает на различия в параметрах слоевой структуры этих образцов (периода и степени упорядоченности слоев). Различия сохраняются и после длительного хранения образцов (месяц и более) как в закрытых, так и в открытых пробирках Эппendorфа. Таким образом, различия в параметрах слоевой структуры являются стабильными во времени: они не нивелируются даже при достаточно длительном хранении образцов открытыми в условиях одинаковой атмосферной влажности.

Мы провели анализ параметров слоевой структуры разных образцов плюроника методом Цванкина [10, 11], используя положение  $S_1$  и интегральную ширину  $\Delta S$  (отношение площади к высоте) наибольшего сильного первого малоуглового рефлекса. Значения  $S_1$  и  $\Delta S$  (таблица) определяли, аппроксимируя кривые малоуглового распределения  $I(S)$  в интервале  $S = 0.04\text{--}0.10$  нм $^{-1}$  формулой

$$I(S) = I_1 S^{-2} \exp(-\pi(S - S_1)^2 / (\Delta S)^2) + kS + C, \quad (1)$$

где  $I_1$ ,  $S_1$ ,  $\Delta S$ ,  $C$  и  $k$  – параметры аппроксимации. В формуле (1) первое слагаемое описывает дифракционный максимум, который имеет гауссову форму (множитель  $S^{-2}$  учитывает фактор Лоренца для неориентированных слоевых структур). В таблице представлены значения средней толщи-

ны кристаллического слоя  $L_{kp}$  (размер в направлении макромолекулярных цепей), аморфного слоя  $L_{am}$  и степень кристалличности  $K = L_{kp}/D$ , полученные для исследованных образцов плюроника по методу Цванкина. Здесь же приведена оценка степени разупорядоченности слоев в этих образцах:  $\sigma/D \approx \pi^{-1}(\Delta S/S_1)^{1/2}$  [12], где  $\sigma^2$  – дисперсия расстояний между центрами соседних кристаллических слоев.

Как видно из таблицы, для всех исследованных образцов плюроника толщина кристаллических слоев ПЭО и степень кристалличности лежат в пределах ~11–13 нм и ~70–80% соответственно.

Для образцов ПЛ-1 малоугловые рефлексы шире, чем в случае образцов ПЛ-2 и ПЛ-3 (таблица). Соответственно упорядоченность слоев в исходном плюронике хуже, чем в образцах плюроника, полученных из хлороформа и воды.

Для образцов ПЛ-3 период повторяемости слоев на ~10% больше, ширина рефлексов немногим меньше, а интенсивность значительно выше, чем для образцов ПЛ-2 (рис. 2, таблица). По-видимому, при получении образцов плюроника из водного раствора формируется более упорядоченная и более гидратированная слоевая структура, чем при получении из хлороформа. Это может быть связано с тем, что выпаривание воды идет медленнее, чем выпаривание хлороформа, а также с тем, что плюроники в воде и в хлороформе находятся в разных структурных состояниях – в хлороформе плюроники образуют истинный раствор, а в водных растворах существуют в виде мицелл [4].

В результате сорбции паров воды образцами ПЛ-2 малоугловой рефлекс на дифрактограммах образцов стал шире и слабее. Дифрактограмма с интенсивным малоугловым рефлексом, значительно сдвинутым влево ( $S = 0.057$  нм $^{-1}$ ), была по-

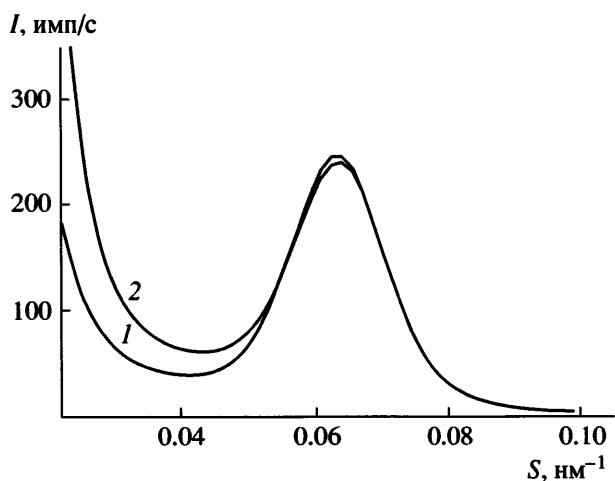


Рис. 3. Малоугловые дифрактограммы образцов плюроника F-127, полученных из растворов в хлороформе без ТФП (1) и с ТФП при  $q = 1.8$  (2).

лучена для образцов ПЛ-4 только после их длительной (многодневной) релаксации.

Приведенные данные показывают, что вода может сорбироваться плюроником из паров, и как следствие, изменяется период его слоевой структуры. Вероятно, диффузия воды в образцах плюроника протекает весьма медленно, и для формирования равновесной гидратированной структуры во всем объеме образца требуется значительное время.

Сорбция воды плюроником не повлияла на положение и ширину рефлексов кристаллической фазы ПЭО в области больших углов рассеяния. Это свидетельствует о том, что сорбированная вода в плюронике локализуется вне кристаллических областей ПЭО и не влияет на их структуру.

#### *Структура комплекса F-127-ТФП*

На малоугловых дифрактограммах всех образцов плюроника с ТФП, как и в случае образцов плюроника без ТФП, наблюдалось два эквидистантных малоугловых рефлекса, которые свидетельствуют о слоевой структуре этих образцов. Для образцов ТФП-ПЛ-3, как и в случае образцов плюроника без ТФП, период слоевой структуры был больше, чем для образцов ТФП-ПЛ-2. Достоверного влияния ТФП на положение или ширину малоугловых рефлексов по сравнению с аналогичными образцами плюроника без ТФП выявлено не было. Таким образом, присутствие

ТФП не оказывает заметного воздействия на параметры слоевой структуры плюроника F-127.

Однако присутствие ТФП в образцах влияло на интенсивность малоуглового рефлекса. Характер этого влияния зависел от содержания ТФП в образцах.

При отношении мольных концентраций ТФП и плюроника  $q = 0.6$  (максимальное значение, при котором весь порфирин может быть солюбилизирован плюроником) происходило небольшое снижение интенсивности малоуглового рефлекса. Это наблюдалось как для образцов ТФП-ПЛ-2, так и для образцов ТФП-ПЛ-3. Уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса для образцов с ТФП можно объяснить тем, что порфирин локализуется в межкристаллических аморфных слоях плюроника. По-видимому, присутствие ТФП в межкристаллических аморфных слоях плюроника увеличивает их плотность, что приводит к уменьшению контраста в электронной плотности между кристаллическими и аморфными слоями и, следовательно, к уменьшению интенсивности малоуглового рефлекса.

При более высоком содержании порфирина в образцах ТФП-ПЛ-2 ( $q = 1.0, 1.8$ ) наблюдалось увеличение интенсивности центрального малоуглового рассеяния, но интенсивность малоуглового рефлекса не менялась. Для примера на рис. 3 показаны малоугловые дифрактограммы образцов ПЛ-2 (кривая 1) и ТФП-ПЛ-2 при  $q = 1.8$  (кривая 2).

Судя по дифрактограммам в области больших углов рассеяния, при таких концентрациях ТФП в пленках образуется отдельная кристаллическая фаза ТФП (рис. 4). Вероятно, кристаллы этой фазы являются теми дополнительными мелкодисперсными неоднородностями плотности в плюронике, которые повышают интенсивность центрального малоуглового рассеяния. Поскольку при таких концентрациях ТФП в образце интенсивность малоуглового рефлекса не меняется, можно сделать вывод о том, что в данном случае преобладающая часть ТФП кристаллизуется в виде отдельной фазы и ТФП не входит в аморфные участки слоевой структуры плюроника.

Влияние ТФП на дифрактограммы в области больших углов рассеяния было исследовано для

образцов ТФП–ПЛ-2 ( $q = 0.6, 1.0, 1.8$ ) и ТФП–ПЛ-3 ( $q = 0.6$ ). При  $q = 0.6$  дифрактограммы данных образцов не отличались от дифрактограмм аналогичных образцов полимера без порфирина. Это показывает, как и следовало ожидать, что иммобилизованный ТФП локализуется в гидрофобных аморфных областях пленок и не оказывает влияния на кристаллическую структуру ПЭО и на степень кристалличности образцов.

При увеличении содержания ТФП в образцах ( $q = 1.0, 1.8$ ) на большеугловых дифрактограммах появлялись слабые дополнительные рефлексы, которые имели такое же положение, как рефлексы на дифрактограмме поликристаллического ТФП (рис. 4). Иными словами, при больших концентрациях ТФП образует в плюронике отдельную кристаллическую фазу с такими же параметрами кристаллической решетки, как у поликристаллического ТФП, который кристаллизовался без плюроника. Размер кристалликов порфирина в пленке плюроника, оцененный по ширине рефлексов на большеугловой дифрактограмме, составляет  $\sim 20$  нм. Отметим, что при таких концентрациях ТФП основная часть порфирина не солюбилизируется плюроником. Очевидно, эта часть ТФП кристаллизуется в виде отдельной фазы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы плюроника F-127, полученные из растворов плюроника в хлороформе и из растворов плюроника в воде, имеют аморфно-кристаллическое слоевое строение. Их степень кристалличности составляет  $\sim 50\%$ . Кристаллическая фаза в таких образцах – это фаза кристаллического ПЭО с параметрами решетки  $a = 0.804$  нм,  $b = 1.30$  нм,  $c = 1.95$  нм,  $\beta = 125.4^\circ$ .

При образовании пленок из водного раствора мицелл плюроника F-127, как из раствора этого полимера в хлороформе, формируются похожие слоевые надмолекулярные структуры, которые являются стабильными во времени. Период повторяемости слоев в образцах плюроника F-127, полученных из водного раствора ( $D \approx 16.7$  нм), больше, чем в образцах, подготовленных из раствора плюроника в хлороформе ( $D \approx 15.0$  нм). По-видимому, это объясняется более высокой гидратацией образцов, полученных первым способом.

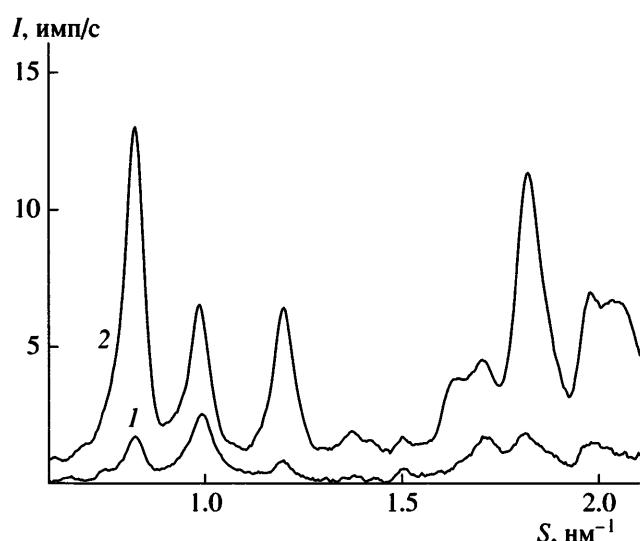


Рис. 4. Дифференциальная дифрактограмма, полученная вычитанием дифрактограммы плюроника F-127 из дифрактограммы плюроника F-127 с ТФП ( $q = 1.8$ ) (1), и дифрактограмма поликристаллического ТФП (2). Интенсивность дифференциальной дифрактограммы умножена на два.

Образцы плюроника F-127, приготовленные из раствора плюроника в хлороформе, способны сорбировать воду из паров, что приводит к увеличению периода их слоевой структуры. Присутствие ТФП в образцах не оказывает заметного влияния на параметры кристаллической и слоевой структуры плюроника F-127. При отношении мольных концентраций ТФП и плюроника  $q = 0.6$  (максимальное значение  $q$ , при котором порфирин полностью солюбилизируется плюроником) ТФП локализуется в аморфных межкристаллических слоях плюроника в некристаллическом мелкодисперсном виде. При повышении содержания ТФП ( $q = 1.0, 1.8$ ) наблюдается образование отдельной кристаллической фазы ТФП, в которую в этом случае, вероятно, входит основная часть ТФП, содержащегося в образцах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moghimi S.M., Hunter A.C. // Trends Biotechnol. 2000. V. 18. № 10. P. 412.
2. Quintana A., Raczka E., Piehler L., Lee I., Myc A., Majoros I., Patri A.K., Thomas T., Mule J., Baker J.R. // Pharm. Res. 2002. V. 19. № 9. P. 1310.
3. Kabanov A.V., Batrakova E.V., Alakhov V.Y. // J. Control Release. 2002. V. 82. № 2. P. 189.

4. Ivanova R., Lindman B., Alexandridis P. // Langmuir. 2000. V. 16. № 23. P. 9058.
5. Wu Ch., Liu T., Chu B., Schneider D., Graziano V. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 16. P. 4574.
6. Соловьева А.Б., Мелик-Нубаров Н.С., Аксенова Н.А., Глаголев Н.Н., Встовский Г.В., Бугрин В.С., Лузгина В.Н., Ольшевская В.А., Белкова Г.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 137.
7. Васильев С.Е., Донец Д.Е., Заневский Ю.В., Иванов А.Б., Смыков Л.П., Черемухина Г.А., Черненко С.П. // Приборы и техника эксперимента. 1995. № 2. С. 172.
8. Щедрин Б.М., Фейгин Л.А. // Кристаллография. 1966. Т. 11. № 2. С. 159.
9. Takahashi Y., Tadokoro H. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 5. P. 672.
10. Цванкин Д.Я. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 2078.
11. Buchanan D.R. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. V. 9. № 4. P. 645.
12. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Наука, 1963.

## Structure of Pluronic F-127 and Its Tetraphenylporphyrin Complexes: X-Ray Diffraction Study

O. V. Shatalova<sup>a</sup>, A. V. Krivandin<sup>a</sup>, N. A. Aksanova<sup>b</sup>, and A. B. Solov'eva<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: A.Krivandin@sky.chph.ras.ru

**Abstract**—The structure of pluronic F-127 and its complexes with tetraphenylporphyrin has been studied by SAXS and WAXS techniques. It has been shown that the samples prepared via evaporation of chloroform and aqueous solutions of pluronic and its mixtures with tetraphenylporphyrin have a semicrystalline layered structure with the crystalline phase composed of poly(ethylene oxide). The identity period of layers in the samples prepared from the aqueous solution of pluronic has been found to be larger than that in the samples prepared from chloroform solutions of the polymer. This result may be apparently explained by a more pronounced hydration of the samples prepared by the former method. The presence of tetraphenylporphyrin in the samples has an insignificant effect on the parameters of the crystalline and layered structures of pluronic. When the tetraphenylporphyrin content is not larger than its solubilization limit with pluronic, tetraphenylporphyrin concentrates in the amorphous layers of pluronic in the noncrystalline finely dispersed state.