

Введение На сегодняшний день лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) являются объектом интенсивного исследования в области нанотехнологии и биомедицины. Развитие методов темплатного синтеза наноструктурных материалов на основе мягких материалов «soft matter» инициировало интерес к классу лиотропных мезогенов на основе поверхностно-активных веществ. В водных средах, в определенных условиях фазового пространства данные вещества дифильного строения демонстрируют большое разнообразие жидкокристаллических фаз [1]. В темплатном синтезе данные мезофазы служат структурообразующим агентом вокруг которого формируется неорганический каркас. Изменение концентрационного соотношения сурфактант-растворитель открывает возможности контроля морфологии получаемого нанообъекта. Варьирование структуры гидрофильной и гидрофобной части молекулы ПАВ позволяет регулировать размер порового пространства ЖК темплата, а следовательно и размер наноматериала [2,3]. В области биомедицины лиотропные жидкие кристаллы используются в качестве модельных систем для понимания принципов надмолекулярной организации биообъектов, механизмов межмембранного транспорта [4]. Поскольку клеточные мембраны, хлоропласты, миелиновые оболочки нейронов, полипептиды, нуклеиновые кислоты, полисахариды, серое вещество мозга находятся в жидкокристаллическом состоянии [5], исследования свойств ЛЖК являются фундаментальной базой для изучения молекулярной организации и механизмов функционирования биообъектов. Основываясь на этом принципе биосистемы рассматриваются в структурном аспекте, что позволяет перейти к пониманию взаимосвязи молекулярной структуры и надмолекулярной организации с функцией живой клетки, как целого и ее отдельных компонентов. В последнее время также проявляется интерес к ЛЖК как к транспортным системам доставки лекарственных препаратов и активных биомолекул [6-8]. В этом плане лиотропные мезофазы, термодинамически стабильные в широком интервале концентраций и температур, являются превосходными кандидатами в качестве носителей молекул гостя, а также улучшают растворимость лекарств и биоактивных субстанций [9-10]. Данная работа является продолжением исследования физико-химических свойств лантаноид-содержащих ЛЖК на основе сурфактантов C12EO4 и C12EO10 [11-16]. С целью установления влияния строения амфифила, в частности его полярной части, на характер надмолекулярной организации и структурные свойства проявляемых мезофаз были проведены исследования жидкокристаллических свойств и геометрических параметров молекулярных упаковок в мезофазе. Экспериментальная часть В работе использовались неионные ПАВ – монододециловый эфир декаэтиленгликоля C12H25O(CH2CH2O)10H (C12EO10), монододециловый эфир тетраэтиленгликоля C12H25O(CH2CH2O)4H (C12EO4), кристаллогидрат нитрата лантана La(NO3)3•6H2O (La), все вещества фирмы «Aldrich». Лиотропные

жидкокристаллические системы были синтезированы по методике, описанной в работе [12]. Предварительно кристаллогидрат нитрата лантана подвергался сушке для удаления избытка гидратированной воды в вакуумном шкафу при давлении 20 мбар, температуре 20°C в течении 15 минут. Исследовались системы C12EO_n/La/H₂O состава 75 %масс комплекса C12EO_n/La и 25 %масс H₂O. Мольное соотношение ПАВ:металл для системы C12EO10/La/H₂O составляло 1:2, а для C12EO4/La/H₂O – 1:1. Жидкокристаллическое поведение синтезированных систем исследовали методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) с использованием поляризационного микроскопа Olympus BX51 с высокоточной нагревательной системой Linkam. Для определения температур фазового перехода проводили нагревание образцов со скоростью нагрева 5 °C/мин. Температуры перехода мезофаза – изотропная жидкость фиксировали с точностью ±2 °C. Рентгенофазовые исследования проводились на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Использовалось CuKα излучение, монохроматизированное изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 кВт, 40 мА. Эксперименты выполнены при комнатной температуре в геометрии Брэгг-Брентано с плоским образцом. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов рассеяния 2θ 1-25°, инкремент 0,0081°, время набора спектра в точке варьировалось от 0,1 до 3,0 сек. Для каждого из образцов было получено несколько дифрактограмм в различных экспериментальных режимах и с различным временем набора данных. Обсуждение результатов

Методом поляризационной оптической микроскопии были изучены жидкокристаллические свойства синтезированных лиотропных систем. При исследовании в поляризованном свете образца системы состава C12EO4/La/H₂O 75/25 %масс наблюдалась текстура, представленная на рисунке 1. Рис. 1 - Текстура, характерная для системы C12EO4/La/H₂O 75/25 %масс (×100) Наблюдаемые ламеллы и мальтийские кресты, согласно [17] позволяют охарактеризовать данную мезофазу как ламеллярную. Исследование системы состава C12EO10/La/H₂O 75/25 %масс методом ПОМ показало наличие другой молекулярной упаковки. На рисунке 2 представлена веерная текстура, характеризующая наблюдаемую упаковку молекул в мезофазе как гексагональную [17]. Рис. 2 - Текстура, характерная для системы C12EO10/La/H₂O 75/25 %масс (×100) Таким образом, показано что Ln-содержащие системы на основе неионных ПАВ с различным числом оксиэтилированных групп формируют различные типы мезофаз. При использовании ПАВ с большим числом оксиэтилированных групп формировалась гексагональная мезофаза, а при малом количестве оксиэтилированных звеньев – ламеллярная. Аналогичное поведение наблюдалось и для бинарных систем C12EO_m/H₂O [18,12]. Значения температур фазовых переходов, наблюдаемые

для синтезированных систем, представлены в таблице 1. Таблица 1 - Жидкокристаллические и структурные свойства La-содержащих ЛЖК Система Тип мезо- фазы Тф.п., °C d1, Å dp, Å dal, Å dh, Å dw, Å a0, Å² C12EO4/ LaIII/H2O L 85 29,7 8,3 9,3 43,1 C12EO10/ LaIII/H2O H 81 56,4 51,6 4,9 84,1 Минимальная температура наблюдения мезофазы составляла 5 °C. Следует отметить, что, несмотря на различный тип надмолекулярной организации, температурный диапазон существования мезофаз имеет близкие значения. Для подтверждения типа мезофаз и расчета структурных параметров использовался метод рентгенофазового анализа. На рисунке 3 представлена дифрактограмма системы C12EO4/La/H2O 75/25 %масс. На дифрактограмме системы C12EO4/La/H2O наблюдаются четыре ярко выраженных Брэгговских пика при $2\theta = 2,26^\circ, 4,53^\circ, 6,81^\circ$ и $9,08^\circ$. Соответствующие межплоскостные расстояния $d = 38,9 \text{ Å}, 19,4 \text{ Å}, 12,9 \text{ Å}$ и $9,7 \text{ Å}$ находятся в соотношении 1:1/2:1/3:1/4. Данное соотношение межплоскостных расстояний свидетельствует о ламеллярной упаковке в мезофазе [19]. Модель упаковки ламеллярной системы представлена на рисунке 3. Рис. 3 - Дифрактограмма системы C12EO4/La/H2O 75/25 %масс

Используя данные о межслоевом расстоянии рассчитаны структурные параметры ламеллярной мезофазы. Толщину бислоя d1 и толщину слоя воды dw в ламеллярной мезофазе рассчитывали согласно [20] с учетом того, что вся вода находится в межслоевом пространстве, по уравнениям: (1) (2) где – массовая фракция ПАВ, и – удельный объем ПАВ и воды соответственно, и – объемная фракция ПАВ. Значение удельного объема C12EO4 равно 1,0617 см³/г. Значение площади поперечного сечения молекулы ПАВ A в ламеллярной фазе рассчитывали из молекулярного объема молекулы ПАВ: (3) (4) где – молекулярный объем молекулы ПАВ, M – молекулярная масса ПАВ, N – число Авогадро. Рассчитанные значения структурных параметров представлены в таблице 1. Дифрактограмма системы C12EO10/La/H2O, представлена на рисунке 4. На дифрактограмме наблюдаются три Брэгговских пика при $2\theta = 1,8^\circ, 3,1^\circ$ и $3,6^\circ$. Данным положениям пиков соответствуют межплоскостные расстояния $d = 48,8 \text{ Å}, 28,2 \text{ Å}$ и $24,4 \text{ Å}$, значения которых находятся в соотношении 1:1/√3:2. Данное соотношение значений межплоскостных расстояний свидетельствует о гексагональной упорядоченности системы [21]. Для гексагонально-упорядоченной жидкокристаллической системы структурные параметры рассчитывались, используя уравнения 5-8. Диаметр цилиндра в гексагональной фазе рассчитывали в предположении, что мезофаза состоит из бесконечно длинных цилиндров [20]: (5) где – объемная фракция ПАВ (=1,0417 см³/г). Рис. 4 - Дифрактограмма системы C12EO10/La/H2O 75/25 %масс

Параметр элементарной ячейки dp и расстояние между поверхностями цилиндров ПАВ dw рассчитывали по следующим формулам: (6) (7) Значение площади поперечного сечения молекулы ПАВ определяли как: (8) Рассчитанные структурные параметры гексагональной мезофазы представлены в таблице 1. Исходя из

концепции параметра упаковки и данных рентгеновской дифракции, были оценены критический параметр упаковки P , рассчитанный по уравнению 9, и соответствующий тип формируемых агрегатов (таблица 2). (9) где a_0 - площадь поперечного сечения одной молекулы ПАВ, найдено из данных рентгеновской дифракции, V объем углеводородной цепи, $l_{\max}$ - длина вытянутой алкильной цепи молекулы. Для углеводородной цепи, содержащей $n = 12$ CH_2 групп V рассчитывался по уравнению 10: (10) $V = 350 \text{ \AA}^3$ Длину вытянутой алкильной цепи молекулы C_{12}EO_m определяли как: (11) $l_{\max} = 16,7 \text{ \AA}$.

Таблица 2 - Геометрия молекул ПАВ и их упаковка в агрегате

Система	$a_0, \text{\AA}^2$	P	Тип агрегата
$\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{La}/\text{H}_2\text{O}$	84,10	0,25	сферы
$\text{C}_{12}\text{EO}_4/\text{La}/\text{H}_2\text{O}$	43,09	0,49	цилиндры/везикулы

Согласно [22] критический параметр упаковки позволяет прогнозировать тип структуры, формируемым дифильным веществом и проанализировать тенденции в фазовом поведении. Найденные значения P , представленные в таблице 2, позволили адекватно предсказать тип агрегатов неионных ПАВ формируемых только в растворе [23, 24]. Что же касается фазового поведения исследуемых систем в концентрированном состоянии, то критический параметр упаковки в нашем случае не является адекватным теоретическим критерием типа формируемых структур. Поскольку образующаяся структура это результат баланса между полярными и неполярными частями молекулы ПАВ, а присутствие иона лантана увеличивает полярную часть ПАВ, то согласно критическому параметру упаковки как в случае C_{12}EO_4 , так и $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ должна сохраняться общая тенденция к формированию сферических агрегатов. Однако, по данным ПОМ и рентгенофазового анализа, системы характеризуются ламеллярной и гексагональной структурой, соответственно. В рассматриваемой простой геометрической модели не учитываются факторы, оказывающие большое влияние на структуру агрегата. Прежде всего, это взаимодействие полярных групп в агрегате, а также влияние температуры и эффекты концентрации. В процессе формирования надмолекулярно организованного жидкого кристалла в случае $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ будет происходить последовательная трансформация сферических агрегатов в цилиндрические, которые при дальнейшем увеличении концентрации агрегируются в гексагональные структуры. Для системы C_{12}EO_4 в концентрированном растворе везикула будет трансформироваться в ламеллярный бислой. В обзоре [18] предсказательный анализ фазового поведения основывался на оценке размера полярной части молекулы ПАВ при условиях транс конформации углеводородной цепи и известной плотности алканов. Согласно авторам, при $a_0 \geq 70 \text{ \AA}^2$ возможно формирование сфер, стержней или дисков, при $a_0 \leq 47 \text{ \AA}^2$ образуются бислойные мицеллы. Полученные нами результаты адекватно вписываются в предлагаемую концепцию. Таким образом, были изучены жидкокристаллические и структурные свойства La-содержащих лиотропных жидкокристаллических систем на основе неионных ПАВ. Показано, что тип мезоморфизма будет определяться строением

полярной части молекулы ПАВ. Проведен сопоставительный анализ экспериментальных данных и теоретического подхода к рассмотрению типов агрегатов, формируемых в растворе дифильными молекулами