

УДК 532.783

А. В. Голованов, А. С. Масленникова, Н. А. Чурочкина, А. С. Сонин*

НЕМАТИЧЕСКАЯ МЕЗОФАЗА В СИСТЕМАХ БЕНЗОПУРПУРИН-4В – ВОДА И БЕНЗОПУРПУРИН-4В – ЭЛЕКТРОЛИТЫ

NEMATIC MESOPHASE IN BENZOPURPURIN-4B – WATER AND BENZOPURPURIN-4B – ELECTROLYTES SYSTEMS

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
119991 Москва, ул. Вавилова, д. 28.

*Московская государственная академия тонкой химической технологии,
119571 Москва, пр. Вернадского, д. 86

С целью изучения вязких и упругих свойств новых лиотропных нематических мезофаз, поляризационно-оптическим методом исследовано образование нематической мезофазы в системах бензопурпурин-4В (БП-4В) – вода и БП-4В – электролиты. Показано, что 0,8 – 2,0 % растворы БП-4В в воде и 0,5 – 2,0 % растворы БП-4В в электролитах NaCl и KCl (концентрация 0,003 и 0,03 М) образуют нематическую мезофазу, которой предшествует образование тактоидов. С течением времени нематик переходит в анизотропную гелеобразную фазу. При концентрации БП-4В 2,5 мас. % в воде и 2,0 мас. % в электролитах образуется анизотропная гелеобразная фаза.

Ключевые слова: бензопурпурин, нематик, нематическая мезофаза, лиотропная мезофаза, хромоническая мезофаза, анизотропная гелеобразная фаза, поляризационно-оптический метод.

With the purpose of studying viscous and elastic properties of new lyotropic nematic mesophase, the formation of the nematic mesophase in benzopurpurin-4B (BP-4B) – water and BP-4B – electrolytes systems is investigated by the polarization optical method. It is shown, that 0,8 – 2,0 % in water and 0,5 – 2,0 % solutions BP-4B in electrolytes NaCl and KCl (concentration 0,003 and 0,03 M) form solutions BP-4B of nematic mesophase to which the formation of the tactoid precedes. Eventually, the nematic turns to anisotropic gel phase. At concentration of BP-4B 2,5 mas. % in water and 2,0 mas. % in electrolytes anisotropic gel phase is formed.

Key words: benzopurpurin, nematic, nematic mesophase, lyotropic mesophase, chromonic mesophase, anisotropic gel phase, polarization optical method.

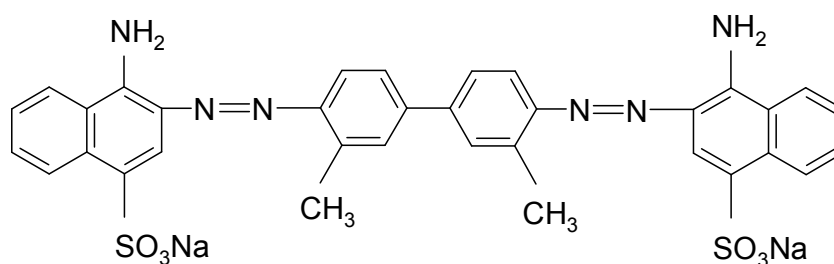
Лиотропный мезоморфизм чрезвычайно разнообразен [1]. Среди многочисленных лиотропных систем особый интерес представляют хромонические мезофазы, названные так по имени своего первого представителя хромогликата натрия [2]. Эти мезофазы образуют в воде большие практически плоские молекулы, чаще всего красители и лекарственные вещества. Плоские молекулы с помощью водородных связей, дисперсионных, ван-дер-ваальсовых и др. взаимодействий объединяются друг с другом и

(или) с молекулами воды, образуя колонки, в которых они упакованы по типу «стопки монет». Эти колонки в воде образуют нематические и гексагональные мезофазы.

Одним из интересных соединений, способных образовывать хромоническую мезофазу, является краситель бензопурпурин-4В (БП-4В). Физико-химические свойства мезофаз, образованных БП-4В в воде и электролитах изучал еще в 1925 году немецкий химик Г. Цохер [3]. Однако, он не смог идентифицировать возникающие мезофазы, которые маскировались интенсивным гелеобразованием.

В этой работе представлены результаты изучения хромонического мезоморфизма в системах БП-4В-вода и БП-4В-электролиты методом поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ).

Структурная формула БП-4В приведена ниже:



Видно, что молекула БП-4В состоит из гидрофобного ароматического скелета и гидрофильных функциональных групп – натрийсульфонатных и аминных, расположенных по его периферии. Причем, доля гидрофильных групп в молекуле этого красителя по отношению к гидрофобному скелету слишком мала, поэтому он практически не растворяется в воде при комнатной температуре.

В работе использовали БП-4В (Fluka, для микроскопии) без дополнительной очистки. Водные растворы готовили в деионизованной воде (Milli-Q). Текстуры готовили в стандартных медико-биологических ячейках толщиной 10 и 100 мкм. Изучение текстур проводили в поляризационно-оптическом микроскопе Axiolab Pol фирмы Zeiss.

Поскольку БП-4В плохо растворим в воде при комнатной температуре, то для получения растворов с различными концентрациями (от 0,5 до 2,5 мас. %) суспензию красителя нагревали до 90 – 95 °С или кипятили в течение 1 – 2 минут. Свою прозрачность и отсутствие каких-либо макроструктурных образований, видимых визуально и под микроскопом, раствор БП-4В с концентрацией 0,5 мас. % сохранял при комнатной температуре в течение более 30 суток. Растворы с концентрацией БП-4В 0,8 и 1,0 мас. % были стабильны в течение 14 и 10 суток, соответственно. Для растворов с концентрацией красителя 1,5 и 2,0 мас. % это время сокращалось до 5 суток и 4 часов, соответственно. Затем в водных растворах красителя появляются сначала отдельные кристаллы и пластины, а затем хлопья и волокна. При наблюдении в микроскоп эти объекты представляют собой кристаллы вытянутой формы, собранные в хаотичные образования (рис. 1). Для водных растворов БП-4В с концентрацией 1,5 % и, особенно с концентрацией 2,0 и 2,5 мас. % процессы структурообразования заканчиваются превращением изначально прозрачных растворов в гелеобразные массы, представляющие собой скопление анизотропных кристаллов (рис. 2).

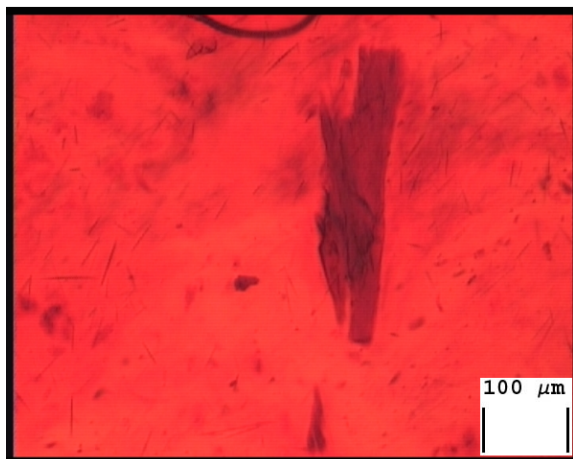


Рис. 1. Макроскопические агрегаты в образце с концентрацией 0,5 мас. % БП-4В в воде

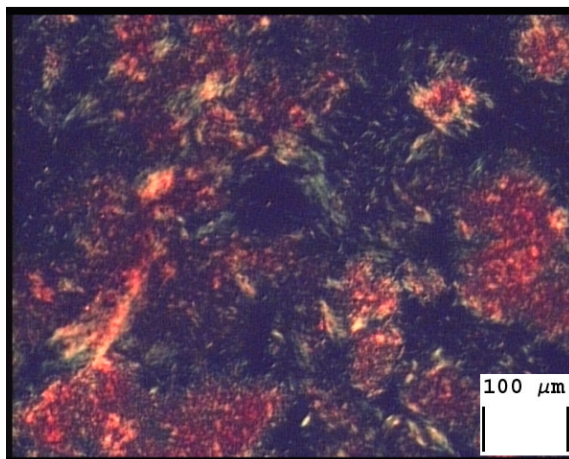


Рис. 2. Текстура геля в образце с концентрацией 2,5 мас. % БП-4В в воде

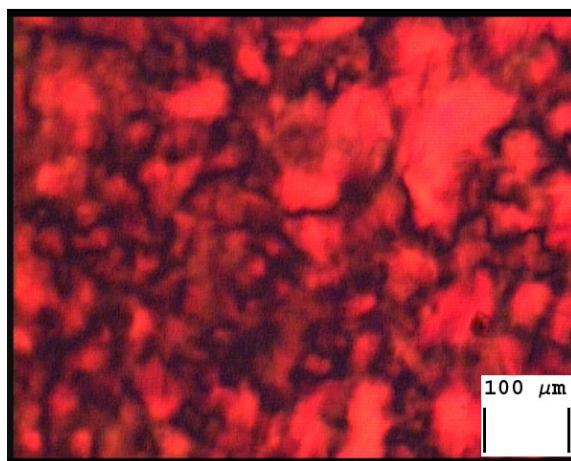


Рис. 3. Шлирен-текстура нематика в образце с концентрацией 1,5 мас. % БП-4В в воде

Нами показано, что при охлаждении в 0,8 мас. %, 1,5 мас. % и 2,0 мас. % растворах БП-4В в воде наблюдается образование нематической мезофазы (рис. 3). Кроме типичной для нематика текстуры, факт образования нематической фазы подтверждается реакцией системы на механическое воздействие. При сдвиге опорных стекол друг относительно друга возникало течение образца, приводившее к появлению системы темных и светлых полос – гидродинамических доменов (рис. 4).

Образованию нематика предшествует появление еще в изотропном растворе веретенообразных анизотропных объектов (рис. 5) – тактоидов [4]. Они представляют собой зародыши нематической мезофазы. Их появление типично для случая, когда поверхностное натяжение нематика мало по сравнению с энергией сцепления молекул нематика с границей раздела [5].

С течением времени количество тактоидов возрастает и, сливаясь, они образуют нематическую фазу. Через некоторое время в нематической фазе появляются макроагрегаты и она, в зависимости от концентрации красителя, либо по всему объему заполняется агрегатами различной формы и размеров (рис. 6), либо переходит в анизотропный гель.

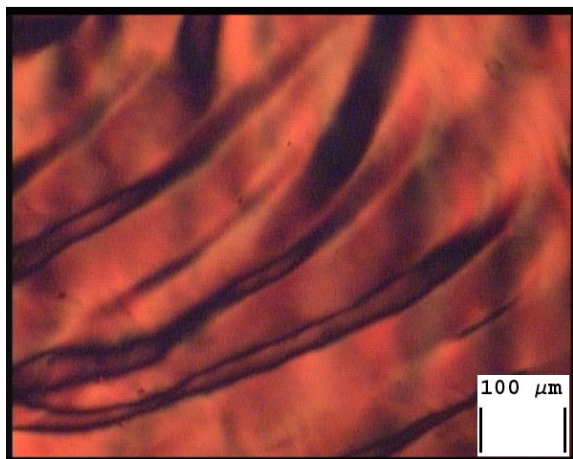


Рис. 4. Нематическая фаза в процессе течения в образце с концентрацией 1,0 мас. % БП-4В в воде

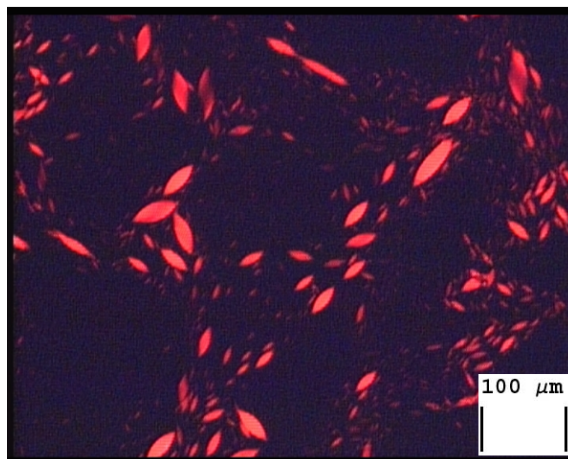


Рис. 5. Образование тактоидов в образце с концентрацией 2,0 мас. % БП-4В в воде



Рис. 6. Макроскопические агрегаты в образце с концентрацией 0,8 мас. % БП-4В в воде

Аналогичные исследования, проведенные нами методом ПОМ для 0,5 – 2,0 % растворов БП-4В в 0,003 и 0,03М NaCl и KCl, показали, что в них происходят те же процессы, что и в воде, но агрегирование протекает более интенсивно. Как и в воде, в 0,003 М растворах электролитов образуются тактоиды, предшествующие появлению нематической мезофазы (рис. 7). Десятикратное увеличение концентрации растворов этих электролитов приводит к тому, что в 0,03 М растворах NaCl и KCl структурирование БП-4В протекает так стремительно, что еще в горячих растворах образуются мак-

роагрегаты. В дальнейшем при остывании растворы превращаются в гели (см. рис. 2). В связи с этим нам не удалось зафиксировать в них образование нематической мезофазы.

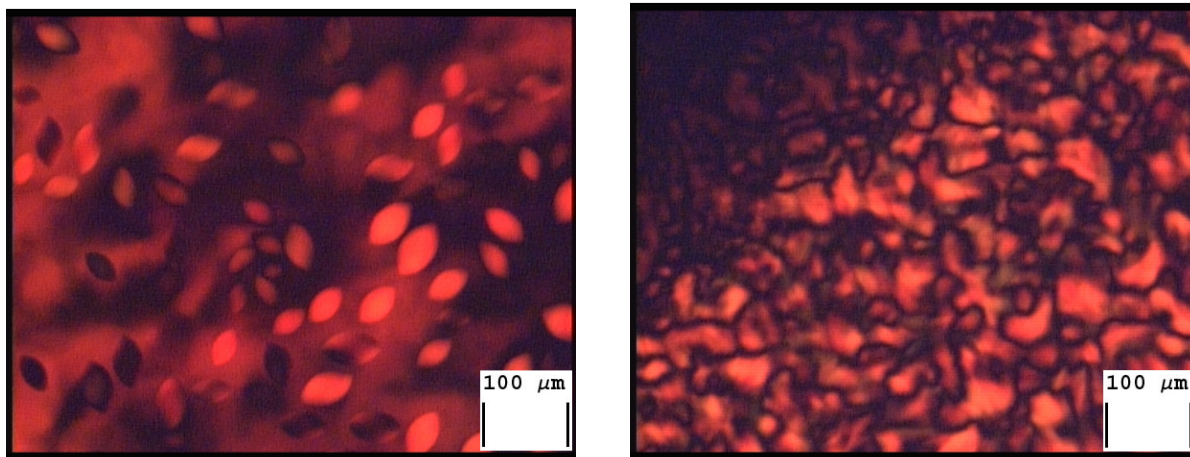
*a**б*

Рис. 7. Образец с концентрацией 1,0 мас. % БП-4В в 0,003 М NaCl:
a – тактоиды; *б* – шпирен-текстура нематической фазы

Таким образом, БП-4В образует в воде и в электролитах нематическую мезофазу в узком интервале концентраций. Эта фаза является неравновесной. В ней при постоянной температуре и концентрации красителя происходит непрерывная агрегация. Наблюдения показывают, что при определенной концентрации БП-4В в нематической фазе со временем либо образуются макроскопические агрегаты, заполняющие весь объем, либо она переходит в гель. Это обстоятельство, к сожалению, не позволяет исследовать вязкие и упругие свойства нематической мезофазы БП-4В.

Список литературы

1. Petrov A. G. The Lyotropic State Matter. Amsterdam, Gordon and Breach, 1999.
2. Василевская А. С., Генералова Э. В., Сонин А. С. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 9. С. 1575.
3. Zocher H. // Zeit. Phys. Chem. 1925. Bd. 147. S. 91.
4. Zocher H., Jacobson K. // Koll. Beihef. 1929. Bd. 28. S. 168.
5. Казначеев А. В., Богданов М. М., Тараскин С. А. // ЖЭТФ. 2002. Т. 122. Вып. 1(7). С. 68.

Поступила в редакцию 7.12.2010 г.

~~~~~

Andrew V. Golovanov:

– laboratory of physical chemistry of polymers, Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilov's st. 28, Moscow, 119991 Russia.

Андрей Владиславович Голованов (ведет переписку):

– Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, лаборатория физической химии полимеров;  
– 119991, г. Москва, ГСП-1, В-334, ул. Вавилова, дом 28;  
– (моб.) +79031749765;  
– E-mail: [gav@ineos.ac.ru](mailto:gav@ineos.ac.ru);

Anna S. Maslennikova:

– Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, Faculty of chemistry and technology of rare elements and materials of electronic technics, Chair of chemistry and technology of ultradisperse and composite materials, Vernadsky's avenue, 86, Moscow, 119571 Russia.

Анна Сергеевна Масленникова,

– Московская государственная академия тонкой химической технологии, факультет химии и технологии редких элементов и материалов электронной техники, кафедра химии и технологии наноразмерных и композиционных материалов,  
– 119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86;  
– (495)936-82-60 (p);  
[ankka89@mail.ru](mailto:ankka89@mail.ru);

Natalia A. Churochkina;

– laboratory of physical chemistry of polymers, Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilov's st. 28, Moscow, 119991 Russia.

Наталья Алексеевна Чурочкина

– Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, лаборатория физической химии полимеров,  
– 119991, г. Москва, ГСП-1, В-334, ул. Вавилова, дом 28;  
– (499)135-10-17 (p);  
[chur@ineos.ac.ru](mailto:chur@ineos.ac.ru);

Anatoly S. Sonin;

– laboratory of physical chemistry of polymers, Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilov's st. 28, Moscow, 119991 Russia;

Анатолий Степанович Сонин

– Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, лаборатория физической химии полимеров;  
– 119991, г. Москва, ГСП-1, В-334, ул. Вавилова, дом 28;  
– (499)135-10-17 (p);  
– [son@ineos.ac.ru](mailto:son@ineos.ac.ru);