

УДК 544.015.4+ 544.022.5

*Н. М. Селиванова**, *Ю. Ф. Зуев***, *Ю. Г. Галяметдинов****

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩЕЙ ЛИОТРОПНОЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

PHASE TRANSITIONS IN THE LANTHANIDE CONTAINING LYOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE SYSTEM

*Казанский государственный технологический университет,
Кафедра физической и коллоидной химии, 420015 Казань, ул. К. Маркса, 68.

**Институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН,
420111 Казань, ул. Лобачевского 2/31.

***Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН,
420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7

Методами поляризационной оптической микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и кондуктометрии изучены фазовые переходы в лиотропных мезофазах на основе монододецилового эфира тетраэтиленгликоля – нитрата лантана – воды. Определены температурные и концентрационные области существования синтезированных мезофаз, идентифицирована их ламеллярная структура. Установлено, что системы характеризуются смешанным типом фазового перехода лиотропная мезофаза – изотропная жидкость. Показана хорошая корреляция экспериментальных данных различных методов анализа фазовых превращений.

The phase transitions of the system based on ethylene glycol monododecyl ether – lanthanum nitrate – water were studied by polarizing optical microscopy, differential scanning calorimetry and conductometry methods. Temperature and concentration ranges of existence of synthesized mesophases and their lamellar structure have been determined. The systems are characterized by mixed type of phase transition from lyotropic mesophase to isotropic liquid. Good correlation of experimental data of different methods for the phase transition analysis has been exhibited.

Возросший в последние годы интерес к исследованию лиотропного ЖК-состояния, обусловлен важными аспектами прикладного характера. Лиотропные мезофазы находят применение в различных областях биологии, химии, гетерогенном нанокатализе, фармацевтике, средствах оптических коммуникаций и молекулярной органической электроники [1 – 5]. Введение в систему иона металла значительно расширяет диапазон практического применения лиотропных мезофаз, вследствие придания ряда дополнительных функциональных свойств. В этом случае лиотропная супрамолекулярная организация служит темплатом для синтеза таких объектов нанотехнологии, как квантовые наноточки, нанопроволоки, играющих важную роль при создании электронных и оптоэлектронных устройств [6, 7]. Особое значение, как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах имеют лантаноидсодержащие металломезогены. Имея высокое переменное координационное число, ионы лантаноидов обеспечивают потенциаль-

но больше возможностей варьирования геометрии структуры ЖК. Кроме того, лантаноиды обладают уникальными физическими свойствами [8]. Ионы Eu(III), Tr(III), Tm(III) демонстрируют интенсивную фото- и электролюминесценцию в разных областях спектра. Их включение в структуру ЖК делает его эффективным люминесцентным материалом и открывает возможность потенциального использования лантаноидов в органических светодиодах и в жидкокристаллических дисплеях [9]. Многие трехвалентные ионы Ln парамагнитные, имеют высокий магнитный момент и анизотропию магнитной восприимчивости, что обуславливает лёгкость их ориентации в магнитных полях [10]. Известно, что ионы лантаноидов в жидкокристаллических и мицеллярных системах проявляют сильнейшие каталитические эффекты [11, 12].

Несмотря на повышенный интерес к лиотропным металломезогенам имеется ограниченное количество работ, посвященных лантаноидсодержащим лиотропным фазам [13 – 15]. Данная работа продолжает наши исследования в области синтеза лантаноидсодержащих лиотропных жидких кристаллов на основе неионогенных сурфактантов, ее целью является создание новой лиотропной лантаноидсодержащей системы, и изучение проявляемых ею фазовых превращений.

Экспериментальная часть

Лиотропные ЖК-системы получали в условиях мягкого синтеза на основе неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ): монододецилового эфира тетраэтиленгликоля $C_{12}H_{24}(CH_2CH_2O)_4OH$ (в дальнейшем обозначается $C_{12}EO_4$) фирмы «Aldrich», гексагидрата нитрата лантана $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ фирмы «Aldrich» и бидистиллированной воды.

При синтезе бинарной системы $C_{12}EO_4/La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 1 г ПАВ ($1,56 \times 10^{-3}$ моль/л) с помощью ультразвуковой мешалки перемешивали при температуре 50 °С в течение 1 часа с нитратом лантана $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в мольном соотношении 1:2. Синтез тройной системы $C_{12}EO_4/La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$ проводился по методике, описанной в [14].

Определение интервала и типа жидкокристаллической фазы проводили на поляризационном микроскопе Nagema PHMK 05, с нагревательным столиком Voetius 79/5520. Температуры переходов регистрировались температурным датчиком Agmadi-git. Фазовые переходы в бинарной системе изучались методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре Mettler-Toledo DSC 821e. Измерения удельной электропроводимости проводились на кондуктометре ОК 102/1 Radelkis на частотах 80 Гц и 3 кГц. Использовалась плоскопараллельная ячейка с электродами из коррозионностойкого материала, константа ячейки $K = 0,0637$.

Обсуждение результатов

ЖК-свойства синтезированных лиотропных систем изучались классическим методом исследования мезогенных соединений – методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ). На рис. 1 представлена текстура образца тройной системы $C_{12}EO_4/La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$, наблюдаемая в поляризованном свете. Такая текстура – Мальтийский крест, характерна для ламеллярной организации амфифильных молекул в мезофазе [16].

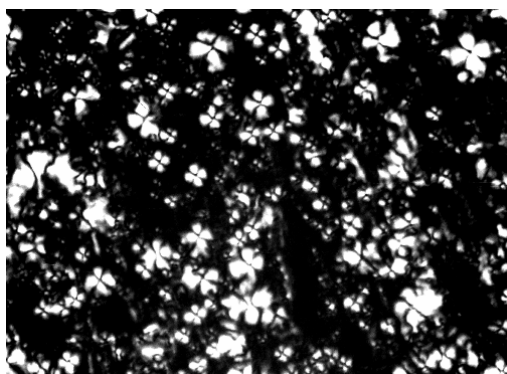


Рис. 1. Текстура ламеллярной лиотропной жидкокристаллической фазы образца системы $C_{12}EO_4/La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$ 60 мас. %, при $T = 30$ °С. Поляризационный микроскоп ($\times 96$)

Концентрационные и температурные пределы существования системы представлены на изобарной фазовой диаграмме температура/состав (рис. 2). Отображены область упорядоченного состояния, которая характеризуется ламеллярной структурой (LLC); изотропная область (I) и область сосуществования изотропной жидкости и лиотропной мезофазы (LLC+I). Нижний температурный предел наличия ЖК-фазы составляет $+7$ °С. Области формирования лиотропной ЖК-фазы ограничены концентрационными пределами 30 – 100 мас. % комплекса $C_{12}EO_4/La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

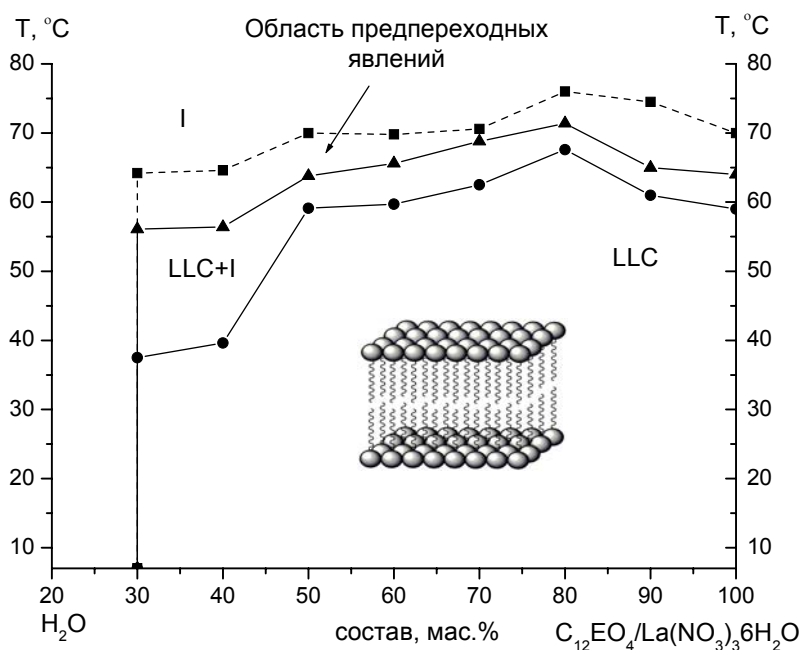


Рис. 2. Фазовая диаграмма состояния тройной системы $C_{12}EO_4/La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$

Воспроизводимость данных после проведения нескольких циклов нагрева и охлаждения свидетельствует о стабильности систем. Замечательной особенностью является то, что ЖК-состояние существует в широком температурном интервале, включая комнатную температуру.

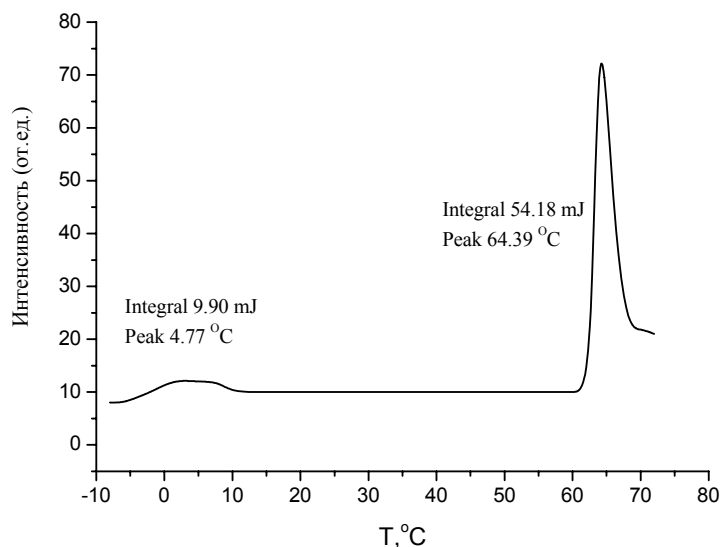


Рис. 3. Термограмма бинарной системы $C_{12}EO_4/La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

Бинарная система изучалась методом ДСК. Как видно, из представленной на рис. 3 термограмме, для исследуемой системы при цикле нагрева характерно два эндотермических пика, соответствующих фазовым переходам из кристаллического в ЖК-состояние и из мезофазы в изотропную жидкость. В таблице представлены данные температур фазовых переходов и их термодинамические характеристики.

Данные ДСК образца системы $C_{12}EO_4/La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

$T_{ф.п. Cr-LLC},$ °C	$\Delta H_{Cr-LLC},$ кДж/моль	$\Delta S_{Cr-LLC},$ Дж/моль·К	$T_{ф.п. LLC-I},$ °C	$\Delta H_{LLC-I},$ кДж/моль	$\Delta S_{LLC-I},$ Дж/моль·К
4,77	1,78	6,41	64,39	9,75	24,17

Как видно, перевод системы из кристаллического состояния в мезоморфное требует меньших энергетических затрат, чем переход в изотропное состояние. Подобное явление было отмечено для некоторых мезогенных металлокомплексов [17, 18].

Большую роль в понимании свойств жидких кристаллов играет проводимость мезофазы. В ряде работ методом кондуктометрии проводилось исследование фазовых переходов и морфологических свойств лиотропных систем [19 – 22]. Наиболее изученными с данной точки зрения являются лиосистемы на основе фосфолипидов [23 – 25]. В литературе не имеется данных по исследованию электрической проводимости лантаноидсодержащих лиотропных ЖК. С целью изучения свойств фазовых переходов этих систем и предпереходных явлений была проведена серия кондуктометрических экспериментов.

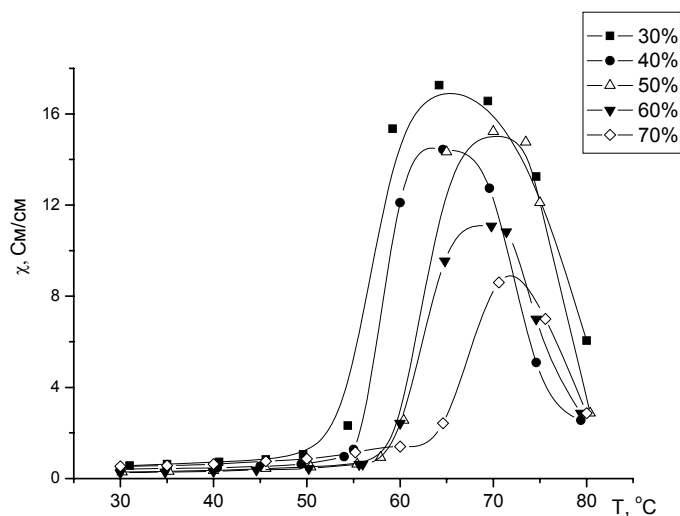


Рис. 4. Температурная зависимость удельной электропроводимости при различных концентрациях $C_{12}EO_4/La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

На рис. 4 представлены температурные зависимости удельной электропроводимости синтезированных систем. Анализ показал, что для всех исследуемых лиотропных мезофаз в диапазоне концентраций (от 30 до 100 мас. % $C_{12}EO_4/La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) характерна экстремальная зависимость.

В общем случае электропроводимость в мезофазе имеет ионный характер, обусловлена миграцией носителей заряда и зависит от их концентрации и подвижности. В изучаемой лиотропной системе молекулы неионогенного ПАВ $C_{12}EO_4$, координированные ионом La (III), не мобильны и не вносят вклад в проводимость системы. Однако наличие несвязанного нитрат аниона NO_3^- в водных межслоевых пространствах, как показано в работе [26], обеспечивает определенный уровень проводимости системы. По данным ПОМ экстремальное значение χ соответствует области температур фазового перехода. При температурах, соответствующих началу фазовых изменений, происходит частичное разрушение ориентационного порядка, увеличение концентрации свободных носителей заряда, что вызывает рост удельной электропроводимости систем. Максимальное значение χ возможно обусловлено и скачкообразным изменением вязкости в области фазового перехода, вызванное нарушением молекулярной организации под влиянием предпереходных явлений, сопровождающихся резкими изменениями физико-химических свойств [27, 28].

Дальнейшее увеличение температуры, уже в области изотропного состояния системы, приводит к уменьшению электропроводимости. После полного разрушения ориентационного порядка лиотропный ЖК представляет собой дисперсную систему достаточно высокой концентрации. При высоких температурах в такой среде под влиянием интенсивного броуновского движения возможно возникновение кластеров, обусловленных большим числом сцеплений в результате соударений и развития пространственной структуры [29], уменьшающих подвижность носителей заряда.

Согласно полученным экспериментальным данным исследуемые системы характеризуются смешанным механизмом фазового превращения. Наблюдается фазовый пе-

реход второго рода, характеризующийся структурными изменениями типа смещения и разупорядочения, а при достижении некоторой критической температуры процесс завершается фазовым переходом первого рода, характеризующийся полным разрушением ориентационного порядка.

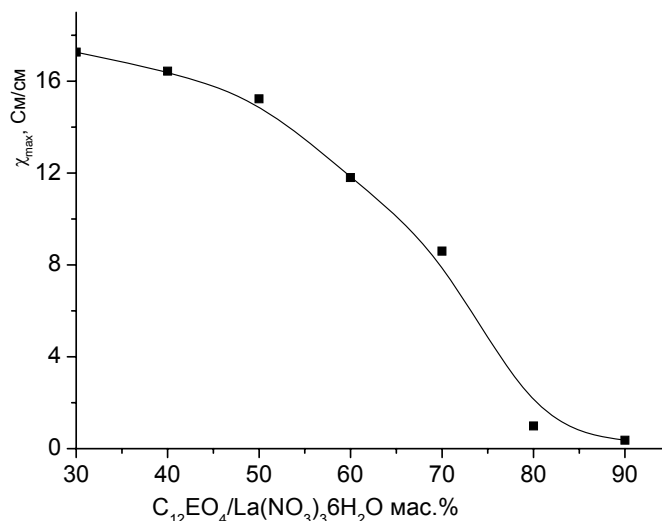


Рис. 5. Концентрационная зависимость величины максимальной электропроводимости

Анализ концентрационной зависимости удельной электропроводимости, соответствующей точке экстремума в области фазового перехода лиотропная мезофаза – изотропная жидкость, представленной на рис. 5, показал, что с уменьшением содержания воды в системе наблюдается устойчивое уменьшение значения χ . При высоком содержании растворителя расстояние между слоями ламеллярной мезофазы больше, по сравнению с концентрированными системами, что, по-видимому, облегчает подвижность носителей заряда [30]. В системах с малым содержанием растворителя противоположные эффекты ведут к уменьшению электропроводимости. Если рассматривать величину χ_{max} с точки зрения предпереходных явлений, то после полного разрушения ориентационного порядка жидкокристаллической фазы, при высоких концентрациях комплекса $C_{12}EO_4/La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ изотропная жидкость будет представлять собой коллоидную систему, с высоким содержанием дисперсной фазы, затрудняющую электропроводимость.

Полученные кондуктометрические данные значений температур фазовых превращений коррелируют с результатами ПОМ (рис. 2). Найденная область предпереходных явлений дополняет картину фазовых переходов в лиотропной ЖК-системе и указывает на их сложный характер, что будет являться предметом дальнейшего детального изучения.

Таким образом, синтезированные лиотропные мезофазы на основе монодецилового эфира тетраэтиленгликоля и нитрата лантана обладают ламеллярной структурой в широком температурном и концентрационном диапазоне и характеризуются смешанным типом фазовых превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта CRDF Y3-C-07-13, гранта РФФИ №07-03-12163 офи. Благодарим профессора К. Биннеманса за предоставленную возможность работы на ДСК.

Список литературы

1. Attard G. S., Leclerc S. A., Maniguet S. et al. // Chem. Mater. 2001. № 13. P. 1444 – 1446.
2. Kijima T., Yoshimura T., Uota M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43. P. 228 – 232.
3. Santos E. P., Tokumoto M. S., Surendran G. et al. // Langmuir. 2005. Vol. 21. P. 4362 – 4369.
4. Shiyanovskii S. V., Lavrentovich O. D. Schneider T. et al. // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2005. Vol. 434. P. 587 – 598.
5. Yang P., Yan H., Mao S. et al. // Adv. Funct. Mater. 2002. Vol. 12. № 5. P. 324 – 333.
6. Герасименко Н. Н. // Рос. хим. ж. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 30 – 42.
7. Davis S. A., Breulmann M., Rhodes K. et al. // Chem. Mater. 2001. № 13. P. 3218 – 3226.
8. Binnemans K., Galyametdinov Yu., Van Deun R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. № 18. P. 4335 – 4344.
9. Binnemans K., Gorller-Walrand C. // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. № 6. P. 2303 – 2345.
10. Galyametdinov Yu., Athanassopoulou M., Griesar K. et al. // Chem. Mat. 1996. № 8. P. 922 – 926.
11. Gin D. L., Deng H., Gray D. H., Kim E. et al. // Polymer Preprints. 1998. Vol. 39. № 2. P. 529 – 530.
12. Kei-ichi Seri, Yoshihisa Inoue, Hitoshi Ishida // Chemistry Letters. 2000. Vol. 29. № 1. P. 22 – 23.
13. Селиванова Н. М., Лобков В. С., Барабанов В. П. и др. // Докл. АН. 2005. Т. 401. № 3. С. 352 – 356.
14. Селиванова Н. М., Осипова В. В., Галяметдинов Ю. Г. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 649 – 653.
15. Galyametdinov Yu. G., Jervis H. B., Bruce D. W. et al. // Liquid Cryst. 2001. Vol. 28. № 12. P. 1877 – 1879.
16. Demus D., Goodby J., Gray G. W., Spiess H.-W., Vill V. // Handbook of liquid crystals. Wiley-VCH, 1998. P. 341 – 392.
17. Godquin-Giroud A. M., Billard J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. Vol. 97. № 1/4. P. 287 – 295.
18. Ohta K., Muroki H., Takagi A. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. Vol. 135. P. 247 – 264.
19. Кутаева Е. Л., Сонин А. С., Шаповалов В. И. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 2. С. 519 – 521.
20. Генералова Е. В., Кутаева Е. Л., Несруллаев А. Т., Сонин А. С. // Коллоидный журнал. 1990. Т. 52. № 5. С. 958 – 960.
21. Nesrullajev A., Kazanci N., Yildiz T. // Materials Chemistry and Physics. 2003. Vol. 80. № 3. P. 710 – 713.
22. Hecht E., Mortensen K., Hoffmann H. // Macromolecules. 1995. Vol. 28. № 16. P. 5465 – 5476.
23. Binde H., Gawrisch K. // Biophysical Journal. 2001. Vol. 81. № 2. P. 969 – 982.

- ~~~~~
24. *Egberts J., Sloot H., Mazure A.* // *Biochimica et Biophysica Acta Lipids and Lipid Metabolism*. 1989. Vol. 1002. № 1. P. 109 – 113.
 25. *Pabst G., Amenitsch H., Kharakoz D.P et al.* // *Physical Review. E*. 2004. Vol. 70. P. 021908 – 021908.9.
 26. *Селиванова Н. М., Лобков В. С., Тинчурина Л. М. и др.* // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2004. Вып. 3/4. С. 26 – 33.
 27. *Америк Ю. Б., Кренцель Б. А.* *Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем*. М.: Наука, 1981. С. 105 – 133.
 28. *Капустин А. П.* *Экспериментальные исследования жидких кристаллов*. М.: Наука, 1978. С. 269 – 282.
 29. *Чернов В. М.* // *Структура и динамика молекулярных систем*. 2003. Вып. X. Ч. 2. С. 36 – 41.
 30. *Liquid crystals and Plastic crystals* / Ed. *G. W. Gray, P. A. Winsor*. England.: Ellis Horwood Limited, 1974. P. 122 – 143.

Поступила в редакцию 24.09.2007 г.