

ОРИЕНТАЦИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ ЛАМЕЛЛЯРНЫХ ФАЗ
ЛИОТРОПНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ КАТИОННОГО ДЕТЕРГЕНТА ЦТАБ

© 2013 г. Э. О. Кийренд, С. П. Чумакова*, Т. И. Пехк, Н. Р. Иванов*

*Институт химической и биологической физики, Эстония, Таллинн
E-mail: ene.kiirend@kbfi.ee***Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия
E-mail: kira@crys.ras.ru; nrivanov@crys.ras.ru*

Поступила в редакцию 08.10.2012 г.

Методами поляризационно-оптической микроскопии и ^2H ЯМР исследовалась ориентация ламеллярных фаз в лиотропных системах на основе детергента цетилтриметиламмоний бромида. Показано, что в сильном магнитном поле 11.7 Т исследованные ламеллярные лиотропики ориентировались. По данным ^2H ЯМР в процессе ориентации ламеллярных фаз при увеличении температуры образца возможны структурные изменения исследуемых фаз.

DOI: 10.7868/S0023476113050032

ВВЕДЕНИЕ

Многие вещества биологического происхождения могут иметь жидкокристаллическую (ЖК) структуру [1], например клеточные мембраны, играющие важную роль в процессах преобразования энергии и переноса веществ и информации из клетки в клетку [2]. Образующие их мембранные липиды обладают способностью образовывать лиотропные ЖК. Модельным материалом, позволяющим охарактеризовать структуру и многие свойства таких биологических систем, являются синтетические ЖК-лиотропики [3–5].

Как и термотропные ЖК, лиотропные нематичи и смектики обладают ориентационными свойствами, которые проявляются в изменении первоначальной ориентации директора мицелл лиотропика под действием электрического, магнитного, вызывающих деформации продольного и поперечного изгиба, кручения и т.д. мицелл.

В [6] впервые удалось ориентировать в слабом постоянном (МП) лиотропную ЖК-фазу, которая наблюдалась в многокомпонентной смеси, состоящей из децилсульфата натрия, *n*-децилового спирта, Na_2SO_4 и D_2O . Впоследствии было установлено, что эти лиотропные ЖК-фазы являются лионематиками. Вследствие анизотропии диамагнитной восприимчивости свободная энергия ансамбля молекул (мицелл) лиотропного нематика во внешнем магнитном поле H имеет минимум при вполне определенной ориентации директора n мицелл относительно поля. При положительной величине анизотропии диамагнитной восприимчивости n стремится установиться вдоль поля H , при отрицательной – перпендикулярно

ему. Это позволяет получать хорошо ориентированные с помощью МП однородные слои лиомезофаз для оптических исследований [7] и идентифицировать их [8].

В исследуемой многокомпонентной системе, полученной на основе детергента цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ), ЦТАБ–*n*-дециловый спирт– NaBr – D_2O обнаружены и идентифицированы не только нематические лиомезофазы с дискогическими и цилиндрическими мицеллами, но и гексагональная и ламеллярные фазы [4, 7, 8]. Большинство смесей получены на основе детергента с длиной углеводородной цепи в 12 углеродных атомов. Чаще всего ориентация амфифильных лионематиков исследовалась методом ^2H ЯМР. Проведенные исследования по спектрам ^{13}C ЯМР показали, что гексагональные фазы с высокой вязкостью имеют довольно высокую подвижность углеродов в углеводородной цепи детергента ЦТАБ. Она превышает подвижность углеродов цепи детергента в ламеллярных фазах [8]. При этом ориентация ламеллярных ЖК-фаз считалась невозможной по причине их высокой вязкости. Для исследования ориентации ламеллярных фаз использовалось довольно сильное МП в 11.7 Т.

Была исследована ориентация ламеллярной фазы в двухкомпонентной системе на основе детергента ЦТАБ в D_2O . Ориентацию зарегистрировали с помощью ^2H ЯМР, являющегося самым удобным методом для этой цели [9]. В настоящее время обнаружены ориентирующиеся в МП гексагональные фазы, полученные в двухкомпонентных смесях [10, 11]. В [12] в качестве ориентирующей среды для ЯМР-спектроско-

пии исследовалась лиотропная ЖК-смесь цетилпиридинхлорид–*n*-гексильовый спирт–NaBr–D₂O. Авторами также показано, что гексагональная фаза, образующаяся в фосфолипидной смеси, ориентировалась в МП 7.05 Т. В [13] опубликованы результаты ЯМР-исследования структуры цитохрома *C* в лиотропной ЖК-среде, способной частично ориентировать молекулы белка.

В [7] для идентификации нематических фаз лиотропной ЖК-системы ЦТАБ–*n*-деканол–NaBr–D₂O использовалась поляризационно-оптическая методика определения оптического знака, двулучепреломления и ориентации оптической индикатрисы. Ориентированная ламеллярная фаза L_α показывает ориентацию оптической индикатрисы подобно N_D -фазе. Текстуры исследования, проводимые поляризационно-оптическим методом, позволяют легко идентифицировать нематические, гексагональные и ламеллярные фазы. В настоящей работе исследуется ориентация в МП 11.7 Т ламеллярных фаз в лиотропной системе на основе детергента ЦТАБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезировании лиотропных ЖК-смесей использовался детергент ЦТАБ фирмы Serva, который был индивидуальным соединением C₁₆ТАБ, а в некоторых образцах смесью C₁₂ТАБ, C₁₄ТАБ и C₁₆ТАБ, как в [4, 8]. Гомогенность детергента проверялась методом ¹³С ЯМР [4]. ЦТАБ и *n*-дециловый спирт использовались без дополнительной очистки. Гомогенные смеси, проявляющие те или иные мезофазы, изготавливались смешиванием отдельных компонентов в определенном весовом соотношении и последующим их центрифугированием в запаянных стеклянных ампулах диаметром 9 мм с сужением в центре до 1–2 мм. Каждая ампула являлась готовым образ-

цом для исследований ²Н ЯМР. Спектры ²Н ЯМР снимались на импульсном спектрометре AM-500 фирмы Bruker на частоте 76.8 МГц (величина поляризуемого поля 11.7 Т) при температуре 30 ± 0.5 °С, МП прикладывалось параллельно длинной оси ампулы. Для быстро ориентирующихся смесей знак диамагнитной анизотропии исследуемой лиомезофазы определялся сравнением спектра ²Н ЯМР вращающегося образца со спектром ²Н ЯМР, снятым без его вращения. Если диамагнитная анизотропия мезофазы положительна, то эти спектры в случае перпендикулярно приложенного к образцу МП различаются; при этом при вращении образца ориентация всегда разрушается. Если диамагнитная анизотропия отрицательна, то спектры ²Н ЯМР вращающейся пробы не отличаются от спектров, снятых без вращения, если МП H_0 приложено перпендикулярно образцу.

Все пробы с определенным таким способом знаком диамагнитной анизотропии исследовались затем поляризационно-оптическим методом. Текстуры лиомезофаз изучались при помощи поляризационных микроскопов ПОЛАМ Л-311 и МИН-8 с компенсатором Берека [4, 7] до и после воздействия постоянного МП.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Состав лиотропных амфифильных смесей на основе детергента ЦТАБ в D₂O, фазы, наблюдаемые в этих лиосмесях и определенные с помощью ²Н ЯМР спектров и поляризационно-оптической микроскопии, а также величины характерного квадрупольного расщепления ЯМР-сигнала ядер ²Н от воды, приведены в таблице.

В образцах 5, 6 (таблица), в составе которых отсутствует соль NaBr, также наблюдаются ламеллярные фазы. В них состав близок к составу лиотропных смесей на базе детергента бромистого

Составы синтезированных лиотропных смесей, величина характерного квадрупольного расщепления ЯМР-сигнала ядер ²Н от воды, идентифицированные ламеллярные фазы и их текстуры по данным ²Н ЯМР и поляризационно-оптической микроскопии

Образец	Состав смесей, мас. %					$\Delta\nu_D$, Гц ³	Фаза
	Детергент фирмы "Serva" ¹	Детергент фирмы "Merck" ²	NaBr	1-деканол	D ₂ O		
1		34.99			65.01	26.0	H_1
2		32.90	9.25	5.54	52.31	68.0	L_α
3	32.84		4.95	6.38	55.83	43.2	L_α
4	32.58		5.21	5.39	56.82	60.0	L_α
5		32.13		8.75	59.12	112.0	L_α
6		33.00		8.76	58.24	104.0	L_α

¹ Смесь бромидов додецилтриметиламмония (25 мол. %), тетрадецилтриметиламмония (65 мол. %) и гексадецилтриметиламмония (10 мол. %).

² Гексадецилтриметиламмония бромид. В образцах 5 и 6 детергент фирмы "Serva".

³ Расщепление сигнала дейтериевой воды в магнитном поле 11.7 Т при температуре 30 °С (образцы 1–4) и 55 °С (образцы 5, 6).

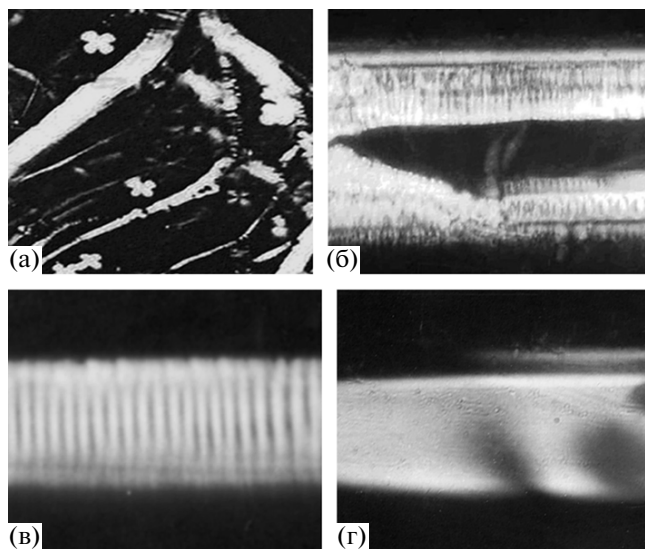


Рис. 1. Текстуры ламеллярных фаз: типичная текстура неориентированной ламеллярной фазы образца 2 “with oily streaks” (а); ориентированная ламеллярная фаза образца 3 при $H \approx 11.7$ Т (б); ориентированная конфокальная текстура ламеллярной фазы в капилляре образца 3 (в); планарная текстура ламеллярной фазы образца 4 (г). Образцы 3 и 4 выдержаны при $H \approx 11.7$ Т в течение 1 ч $M = 40$ X.

цетилдиметиламмония, как в [14]. Текстура гексагональной фазы фибриллярная, все ламеллярные фазы имели текстуру с маслянистыми бороздками (“with oily streaks”) [2]. В [10, 11] ориентацию ЖК-домена гексагональных лиомезофаз под действием МП считают доказанной.

При ориентации лиомезофаз в капилляре (толщина 0.5 мм, МП параллельно длинной оси капилляра) наблюдалось образование текстуры с ориентированными конфокалами, приведенной в [4].

На рис. 1 показаны текстуры ламеллярной фазы L_α образцов 2–4; при этом на рис. 1а представлена текстура неориентированной ламеллярной фазы (образец 2, таблица) – типичная псевдоизотропная текстура с маслянистыми бороздками, которые являются наиболее распространенными структурными дефектами в текстурах ламеллярных фаз. Они проявляются как длинные полосы со

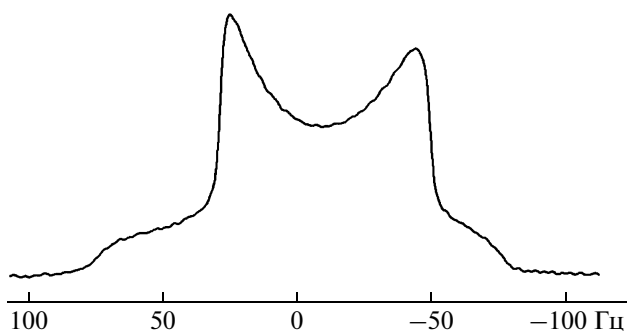


Рис. 2. Спектр ЯМР ^2H неориентированной ламеллярной фазы образца 6.

сложной внутренней структурой, разделяющие однородные области слоев ламеллярной фазы [2].

На рис. 1б, 1в показаны текстуры ориентированной ламеллярной фазы после воздействия МП $H_0 = 11.7$ Т. На рис. 1б видны мелкие конфокалы ламеллярной фазы (образец 3, таблица), ориентированные перпендикулярно длинной оси капилляра, на рис. 1в показана текстура однородно ориентированных перпендикулярно длинной оси плоского капилляра конфокалов после воздействия МП 11.7 Т, приложенного вдоль длинной оси капилляра в течение ~ 1 ч. На рис. 1г приведена текстура цветной однородной области ламеллярной фазы (образец 4, таблица), образующаяся после длительного воздействия МП 11.7 Т. Эта текстура подобна планарной текстуре нематических дискотических лиомезофаз с отрицательной диамагнитной анизотропией после воздействия МП величиной в 11.7 Т. Такие текстуры характерны для ламеллярных фаз, наблюдаемых при ориентации в МП образцов, в составе которых имеется соль NaBr.

В образцах, не имеющих в составе соли NaBr (образцы 5 и 6, таблица), ламеллярные фазы ориентируются медленно. Исходный спектр ядер ^2H неориентированной ламеллярной фазы характеризуется видом дублета “powder pattern” (рис. 2), важного для определения типа ориентации исследуемых фаз. Когда компоненты спектра ^2H ЯМР исследуемой фазы при ориентации в МП растут от внешних пиков спектра “powder pattern”, ламеллы исследуемой фазы ориентируются параллельно приложенному МП H_0 (тип 1), при перпендикулярной ориентации (тип 2) компоненты спектра ^2H ЯМР растут от внутренних пиков “powder pattern”. Исследуемые ламеллярные фазы в образцах, в которых отсутствует соль NaBr, относятся к типу 1 (рис. 2, образец 5), ламеллярные фазы в образцах с солью – к типу 2 [4, 7]. В ламеллярных фазах в лиосмезях, в составе которых имеется соль NaBr, ламеллы под действием МП ориентируются директором перпендикулярно H_0 .

На рис. 3 приведена температурная зависимость спектра ЯМР ^2H ламеллярной фазы в образце 6, в котором отсутствует соль NaBr. Спектры снимались с образца в МП 11.7 Т при изменении температуры в датчике ЯМР от комнатной (293 К) до $\sim 90^\circ\text{C}$ (361 К) и обратно в течение примерно двух часов. В этих условиях появляется гистерезис температурного поведения ориентации образца. Видно, что величина расщепления сигнала ламеллярной фазы сильно зависит от температуры. При повышении температуры четко проявляется дублетный компонент с расщеплением до 144 Гц при температуре 361 К. Данные измерений указывают на ориентацию исследуемых ламеллярных фаз, снятые спектры ЯМР дейтерия при разных температурах показывают возмож-

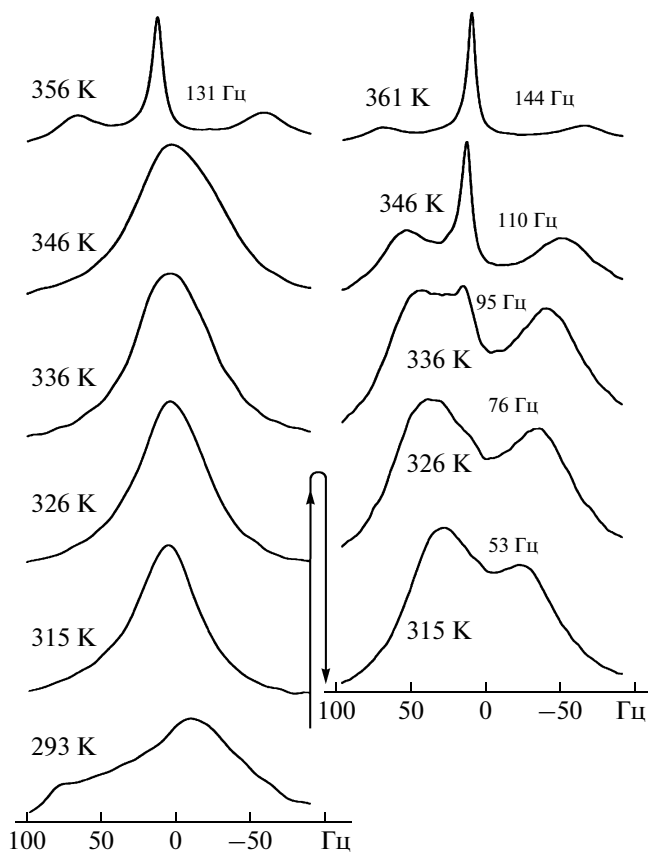


Рис. 3. Изменение спектров ^2H ЯМР от ламеллярной фазы образца 6 при нагревании и охлаждении в датчике спектрометра в течение 2 ч. Индивидуальные спектры регистрировались в течение одной минуты с интервалом в 15 мин.

ные структурные изменения этих фаз [4] в предложенных условиях. На это указывает и наличие температурного гистерезиса спектров ЯМР ламеллярной фазы, снятых в режиме нагревание—охлаждение. Также наблюдаемое температурное

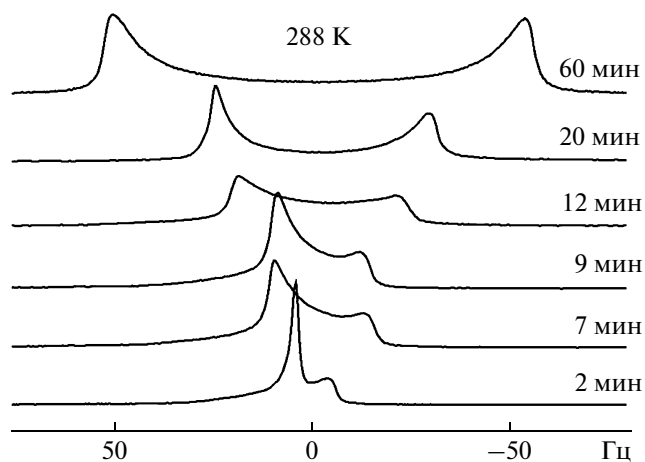


Рис. 4. Временная зависимость ориентации ламеллярной фазы образца 5 по сигналу ^2H дейтерированной воды при температуре 288 К в магнитном поле 11.7 Т.

поведение указывает на то, что ориентация даже в сильном магнитном поле 11.7 Т проявляется довольно медленно. Этот факт иллюстрируется рис. 4, из которого видно, что для ориентации ламеллярной фазы в магнитном поле 11.7 Т при 25°C требуется около 1 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода поляризационно-оптической микроскопии и ЯМР показано, что в сильном магнитном поле 11.7 Т ламеллярные лиомезофазы, наблюдаемые в лиотропных системах, синтезированных на основе детергента ЦТАБ, ориентировались, при этом ориентация даже в сильном МП проявляется довольно медленно.

Все исследуемые фазы являются примерами так называемых материалов “*soft*”, свойства которых сильно зависят от внешних факторов, например от магнитных и электрических полей, температуры и др. Такие свойства лиотропных ЖК-материалов важны для объяснения биоактивных функций, процессов самоорганизации и сегрегации и находят применение в современных нано- и биотехнологиях [15].

Авторы выражают благодарность Эстонскому научному фонду за поддержку данного исследования (грант № 8880).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-02-00099).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чистяков И.Г. // Жидкие кристаллы. М.: Наука, 1966. С. 126.
2. Браун Г., Уолкен Дж. // Жидкие кристаллы и биологические структуры. М.: Мир, 1982. С. 190.
3. Кийренд Э.О., Чумакова С.П., Пехк Т.И. // Кристаллография. 1986. Т. 31. Вып. 4. С. 732.
4. Кийренд Э.О., Чумакова С.П., Пехк Т.И. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 5. С. 914.
5. Петров А., Чумакова С.П., Найденова Т. // Кристаллография. 1984. Т. 29. Вып. 4. С. 1138.
6. Lawson K.D., Flautt T.J. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 5489.
7. Кийренд Э.О., Чумакова С.П., Иванов Н.Р. // Кристаллография. 1993. Т. 38. Вып. 2. С. 201.
8. Кийренд Э.О., Чумакова С.П., Пехк Т.И. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 158.
9. Rapp A., Ermolaev K., Fung B.M. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 1705.
10. Forrest B.J., Reeves L.W. // Chem. Rev. 1981. V. 81. P. 1.
11. Alam T.M., McIntyre S.K. // Langmuir. 2008. V. 24. № 24. P. 13890.
12. Firestone M.A., Tiede D.M., Seifert S. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 11. P. 2433.
13. Bertini I., Castellani F., Luchinat C. et al. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 45. P. 10653.
14. Dörfler H.-D. // Adv. Colloid Interface Sci. 2002. V. 98. P. 285.
15. Kato T. // Science. 2002. V. 295. № 5564. P. 2414.