

УДК 532.783; 548—14

ХРОМОНИЧЕСКИЕ МЕЗОФАЗЫ

Василевская А. С., Генералова Э. В., Сонин А. С.

Рассмотрены химические особенности, структура и физические свойства одного из основных типов лиотропных жидкких кристаллов — хромонических мезофаз. Эти жидккие кристаллы образуются в растворах больших плоских молекул и имеют колоночную структуру. Наиболее часто хромонические мезофазы наблюдаются в растворах красителей и лекарственных веществ. Образованию мезофаз предшествует агрегирование молекул. Закономерности этого процесса также рассмотрены в обзоре.

Библиография — 96 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1575
II. Агрегированное состояние как предмезофаза	1576
III. Мезофазы красителей	1580
IV. Мезофазы лекарственных веществ	1585
V. Заключение	1594

I. ВВЕДЕНИЕ

Жидкие кристаллы известны уже более ста лет, но только в последние два десятилетия они попали в русло научно-технического прогресса — их оптические свойства оказались удобными для создания простых, недорогих и потребляющих небольшие мощности индикаторов. Это привело к широкому развитию как химических, так и физических и биологических исследований жидкких кристаллов.

Благодаря уникальному сочетанию свойств жидкости (отсутствие трансляционного порядка и, как следствие, текучести и конечной вязкости) и кристалла (наличие ориентационного порядка и, как следствие, анизотропии физических свойств) жидккие кристаллы стали излюбленным объектом при изучении влияния структурной упорядоченности на физико-химические свойства веществ. При этом оказалось, что жидкокристаллические (мезоморфные) свойства проявляют органические соединения почти всех классов. Более того, для соединений всех классов, независимо от их химической природы, типичным оказался определенный набор типов упорядочения, а именно: нематический — с ориентационным порядком только в одном направлении, холестерический — то же, но со спиральной сверхструктурой в направлении, перпендикулярном направлению ориентационного упорядочения, смектический — то же, что и нематический, но со слоистым упорядочением в плоскости, перпендикулярной направлению ориентационного упорядочения. В то же время химическая природа вещества придает тонкие особенности каноническим структурным типам. Так, для ароматических соединений структурным элементом является молекула (иногда димер), а для амфи菲尔ных соединений — мицелла, состоящая из десятков или сотен молекул. Для молекул дискотической формы характерна колончатая упорядоченность, когда сверхструктура возникает за счет ориентации выделенных осей вдоль определенного направления. Полимерные жидккие кристаллы иногда образуют нематическую мезофазу с гексагональной сверхструктурой и закрученные смектические мезофазы.

О существовании мезофаз красителей и лекарственных веществ было известно давно, но они не привлекали к себе внимания ни химиков, ни

физиков. Еще в 1916 г. Гобер [1] нашел, что ряд веществ, способных формировать при плавлении термотропные мезофазы, образуют их при испарении растворов этих веществ в эфире, толуоле, хлороформе, сероуглероде и т. п. Позднее он же показал [2], что жидкые кристаллы образуются и при испарении растворов некоторых веществ, не дающих мезофазы при плавлении. Несомненно, все полученные таким способом жидкые кристаллы являлись лиотропными, т. е. образовывались только тогда, когда в результате испарения создавался сильно концентрированный раствор.

Среди изученных веществ оказался и ряд красителей. Были обнаружены лиотропные жидкокристаллические фазы у анизаль-*n*-амидоазотолуола [1], тетразина [2], бриллиант-кроцена [3], метиленового голубого и нейтрального красного [4]. Однако структуры мезофаз этих соединений не были установлены, и поэтому указанные работы остались не замеченными специалистами по жидким кристаллам и на дальнейшее развитие исследований в области физикохимии мезофаз влияния не оказали. Позже, в 40—50-х гг., в связи с интенсивным изучением влияния процесса агрегации в водных растворах красителей на спектры их поглощения, работы по лиотропному мезоморфизму этих соединений на некоторое время приобрели актуальность, но из-за отсутствия интереса к жидким кристаллам вообще не получили должного развития.

Изучение лиотропного мезоморфизма лекарственных препаратов началось еще в 20-е годы. По-видимому, первыми лекарствами, у которых были открыты жидкокристаллические свойства, были сальварсан и неосальварсан [5]. Однако исследование этих особенностей происходило независимо от изучения жидкокристаллических свойств красителей и не нашло видимого практического приложения.

В последние годы ситуация изменилась. Изучение структур мезофаз красителей и лекарств показало, что здесь имеет место новый тип мезоморфизма. Его назвали хромоническим, по наименованию антиастматика хромогликата натрия, типичного представителя этого вида жидких кристаллов. Хромонические мезофазы, как стало ясно в последние годы, составляют одну из подгрупп лиотропных дискотических жидких кристаллов, которые характеризуются столбчатой укладкой плоских молекул. Среди них можно выделить собственно дискотики, молекулы которых имеют симметричную дисковидную форму [6—11]. Хромонические же мезофазы образуют низкосимметричные плоские молекулы, имеющие форму доски (sanidic). Поэтому их можно называть и санидическими мезофазами. Кстати, такие мезофазы недавно найдены среди высокомолекулярных соединений [12].

Хромонические мезофазы находят практическое применение. Так, оказалось, что их лиотропный мезоморфизм имеет прямое отношение к процессу крашения [13, 14] и лекарственному действию препаратов [15]. Были найдены и другие технические применения этих мезофаз [16, 17]. Все это способствовало проявлению большого интереса к хромоническим мезофазам.

Данный обзор посвящен рассмотрению современного состояния проблемы лиотропного хромонического мезоморфизма. Основное внимание удалено условиям образования мезофаз, их структуре и связи ее с химическим строением молекул, а также с физико-химическими свойствами.

II. АГРЕГИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ КАК ПРЕДМЕЗОФАЗА

Процесс образования хромонической мезофазы нельзя понять без рассмотрения начальной его стадии — агрегации молекул в водных растворах. Это явление хорошо известно и основательно изучено на примере красителей [18—21]. Показано, что агрегация до некоторой степени напоминает мицеллообразование. Существует критическая концентрация (будем обозначать ее ККА — критическая концентрация агрегации), при достижении которой целый ряд физических параметров, таких как электропроводность [19, 22, 23], коэффициент активности [24], спектры

Таблица 1
Значения ККА водных растворов некоторых красителей [26]

Краситель	Электролит и его концентрация, М	ККА, 10^{-4} М	
		30° С	40° С
Хлоразол небесно-голубой FF	0,2 NaCl	2,8	4,0
	0,13 NaCl	5,0	6,2
	0,13 KCl	0,89	1,2
Конго красный	0,025 NaCl	3,0	5,2
	0,025 KCl	2,3	4,0
Бензопурпурин 4В	0,025 NaCl	2,6	4,9
	0,025 KCl	2,2	4,1

Таблица 2
Термодинамические характеристики процесса димеризации некоторых красителей при 25° С [28]

Краситель	ΔF , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔS , ккал/град.моль
Оранжевый П	-4,28	-10,48	-20,8
Тионин	-4,10	-6,82	-9,10
Метиленовый голубой	-5,17	-5,90	-0,77
Родамин 6G	-4,57	-8,6	-13,5

ЯМР [25], претерпевает резкое изменение. Ниже ККА в растворе находятся единичные молекулы, выше — агрегаты. Типичные ККА некоторых красителей приведены в табл. 1. Как видно, ККА зависит не только от температуры, но и от природы присутствующего электролита. Это говорит о заметной роли электростатических сил в процессе агрегации. Зависит ККА и от длины алкильной цепи красителя. Так, в случае 1-амино-4-алкиламиноантрахинон-2-сульфокислоты удлинение алкильной цепи от 1 до 4 звеньев (от метила до бутила) уменьшает ККА при 40° С в присутствии 0,05 М NaCl с $3,31 \cdot 10^{-3}$ до $1,41 \cdot 10^{-3}$ М, т. е. более чем вдвое. Введение же в эти красители 4 М мочевины повышает ККА почти в 4 раза [27]. Все это указывает, что на процесс агрегации влияет и гидрофобное взаимодействие.

Важной характеристикой процесса агрегации является агрегационное число, т. е. число молекул в агрегате. Оно определяется многими методами. Из скорости диффузии находится среднее агрегационное число \bar{N}_n , определяемое следующим образом:

$$\bar{N}_n = \sum_i (n_i M_i) / \sum_i n_i, \quad (1)$$

где n_i — число молекул вида i , имеющих молекулярную массу M_i .

Как правило, агрегация начинается с димеризации. Этот процесс сопровождается поглощением тепла. Термодинамические данные для некоторых типичных красителей приведены в табл. 2. Они позволяют рассматривать димеризацию как фазовый переход 1-го рода, размытый вследствие конечности размеров агрегатов, как это имеет место при мицеллообразовании [29]. Это хорошо видно из рис. 1, где показана зависимость агрегационного числа красителя, натриевой соли 1-амино-4-бутиламиноантрахинон-2-сульфокислоты, от концентрации. Агрегационное число вычислено из коэффициента диффузии, найденного полярографическим методом [27]. Таким способом получена большая часть данных об агрегационных числах различных красителей [30—35]. В табл. 3 приведены агрегационные числа прямого прочного оранжевого SE в присутствии 2 г/л NaCl при разных концентрациях и температурах. Здесь проявляются две типичные тенденции: с ростом концентрации красите-

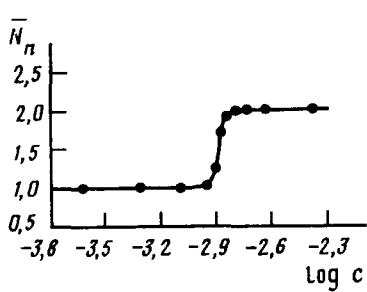


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость среднего агрегационного числа (\bar{N}_n) от концентрации (c) натриевой соли 1-амино-4-бутиламиноантрахинона-2-сульфокислоты в присутствии 0,05 М NaCl при 30°С [20]

Рис. 2. Зависимость среднего агрегационного числа красителей от концентрации NaCl: 1 — бензопурпурин 4 В, 2 — конго красный, 3 — чикаго голубой, 4 — оранжевый П [36]

ля \bar{N}_n растет, а с ростом температуры уменьшается. При данной температуре агрегация усиливается с течением времени. Так, для бензосветлокрасного 8 BL при концентрации 0,5 г/л в присутствии 1,0 г/л NaCl агрегационное число за неделю увеличивается на 30%, а за месяц — на 100% [33]. Происхождение этих закономерностей понятно из общих сопротивлений и не нуждается в комментариях.

Как уже упоминалось, существенное влияние на процесс агрегации оказывает присутствие в растворе электролита. На рис. 2 приведены зависимости агрегационного числа некоторых красителей от концентрации NaCl [36]. Хорошо видно, что концентрация электролита сильнее влияет на \bar{N}_n , чем концентрация самого красителя. Так, увеличение концентрации бензопурпурина 4В от 0,005 до 0,01 мас.% не приводит к росту агрегационного числа, которое остается равным 6, но рост концентрации NaCl от 0,01 до 0,02 мас.% увеличивает \bar{N}_n от 6 до 400 [30].

Классическим методом рассеяния света можно найти среднее массовое агрегационное число:

$$\bar{N}_w = \sum_i (n_i M_i^2) / \sum_i (n_i M_i), \quad (2)$$

которое не совпадает с величиной \bar{N}_n , найденной методом диффузии [37, 38]. Так, для бензопурпурина 4В в присутствии 0,04 М KCl при 25°С $\bar{N}_n = 552$, а $\bar{N}_w = 2621$ [39]. Если среднее агрегационное число дает действительно среднее количество агрегированных молекул, то среднее весовое отражает лишь максимальную степень агрегации. Поэтому несовпадение \bar{N}_n и \bar{N}_w свидетельствует о полидисперсности агрегатов в данном растворе.

Знание обоих агрегационных чисел позволяет построить диаграмму распределения мицелл по размерам [40].

Процесс агрегации оказывает существенное влияние на спектры поглощения красителей [19—21]. Для мономерной формы красителя ти-

Таблица 3

Агрегационные числа прямого оранжевого SE [33]

$T, ^\circ\text{C}$	$c, \text{г/л}$	\bar{N}_n	$T, ^\circ\text{C}$	$c, \text{г/л}$	\bar{N}_n
25	0,05	39	60	0,05	9
	0,1	43		0,1	10
	0,2	53		0,2	13
	0,5	64		0,5	17

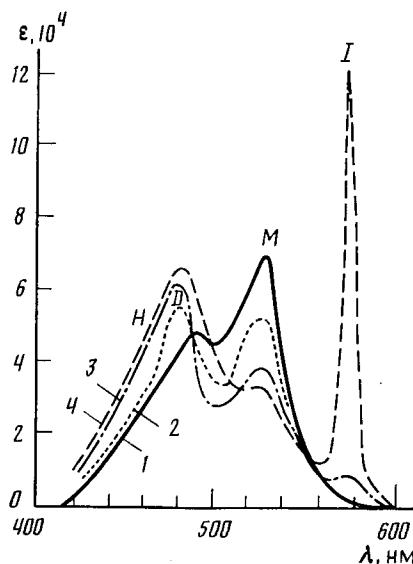


Рис. 3

Рис. 3. Спектры поглощения водных растворов псевдоизоцианинхлорида при 25°C и концентрациях M : 1 — $1,3 \cdot 10^{-5}$; 2 — $1,3 \cdot 10^{-3}$; 3 — $7,1 \cdot 10^{-3}$; 4 — $1,4 \cdot 10^{-2}$ [21]

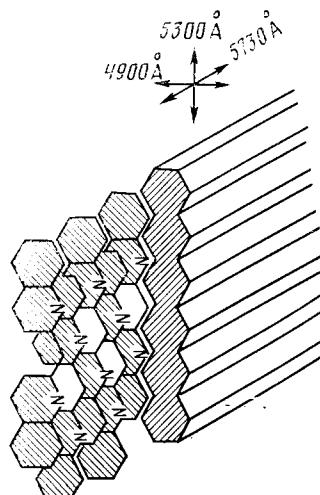


Рис. 4

Рис. 4. Модель упаковки молекул псевдоизоцианина в агрегате; вверху — схема оптического трихроизма [46]

ничным является наличие длинноволновой полосы поглощения M и более коротковолновой полосы D меньшей интенсивности. Иногда проявляется еще более коротковолновая полоса H небольшой интенсивности. При образовании агрегатов интенсивность полосы M уменьшается, зато увеличивается интенсивность полос H и D . Пример такого типа показан на рис. 3, где приведены спектры поглощения раствора псевдоизоцианинхлорида.

Признаком возникновения в растворе агрегатов является также отклонение от закона Ламберта — Бера, хотя степень отклонения не связана прямо с величиной агрегационного числа [41].

Растворы красителей при концентрациях выше ККА обладают двупреломлением в потоке. Этот эффект наблюдали на бензопурпурине 4В как в отсутствие электролита [42], так и в присутствии $0,05\text{ M}$ NaCl [43]. Отсюда был сделан вывод, что агрегаты представляют собой большие сильно анизометрические частицы. При некоторых условиях их удается наблюдать с помощью ультрамикроскопа [43]. Аналогичные выводы были сделаны и при интерпретации спектров поглощения [44].

Что же представляют собой эти агрегаты? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо сказать несколько слов о строении молекул рассматриваемых красителей.

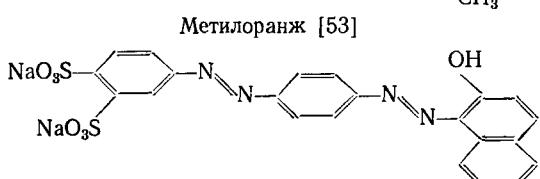
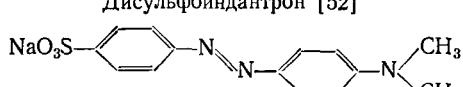
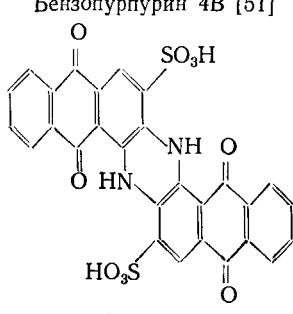
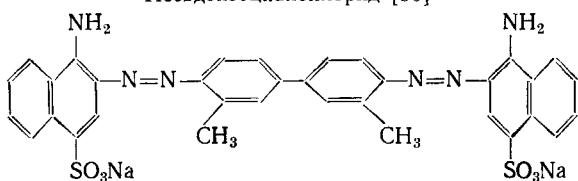
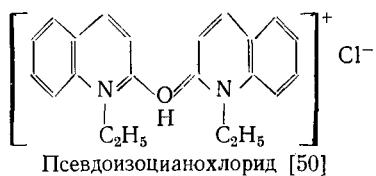
В большинстве случаев молекулы ионогенных красителей имеют плоскую форму, лишь атомы кислорода и водорода таких концевых групп, как SO_3 , OH или NH_2 , выступают вверх или вниз из основной плоскости красителя. В водных растворах эти гидрофильные группы контактируют с молекулами воды, что неизбежно приводит к контакту между собой гидрофобных углеводородных скелетов молекул. В результате молекулы красителей располагаются как монеты в стопе [45, 46]. Конкретные детали такой упаковки, конечно, различны для разных красителей. Так, в случае псевдоизоцианиновых красителей каждая последующая молекула в стопе сдвинута относительно предыдущей так, что атом азота хинолинового кольца располагается над углеродным атомом метиновой группы. Такая модель [46] хорошо объясняет трихроизм спектров поглощения (рис. 4).

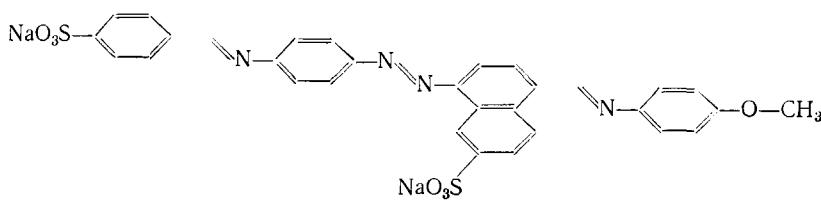
Что же удерживает молекулы в агрегатах? Существует мнение [41], что это дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса. Однако согласно другим представлениям [47] главную роль здесь играют водородные связи. Последняя модель предполагает внедрение между молекулами красителя двух молекул воды на каждый слой. Эти молекулы образуют водородные связи с атомами кислорода или азота красителя. Такая точка зрения нашла поддержку в работах [48, 49], где было показано, что агрегация красителей в неводных растворах тоже сопровождается образованием водородных связей.

III. МЕЗОФАЗЫ КРАСИТЕЛЕЙ

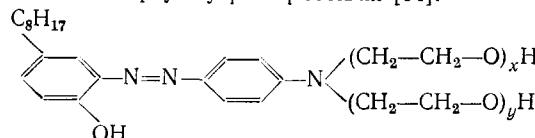
С ростом концентрации красителя (а также электролита) степень ассоциации увеличивается, приводя в конечном счете к выпадению твердой фазы. Пока агрегаты невелики, их движение не коррелировано, так как они не испытывают пространственных затруднений. Раствор остается изотропным, двупреломление возникает только в потоке. Когда же агрегаты увеличиваются настолько, что начинают «мешать» друг другу, их движение приобретает скоррелированный характер. Теперь они могут двигаться только вместе, так как ориентация одного агрегата в той или иной степени задает ориентацию всех других. Возникает спонтанное двупреломление. Такая фаза является лиотропной жидкокристаллической.

Сейчас известно довольно много красителей, водные растворы которых обладают хромоническими фазами. Химические формулы и названия наиболее типичных жидкокристаллических красителей приведены ниже.

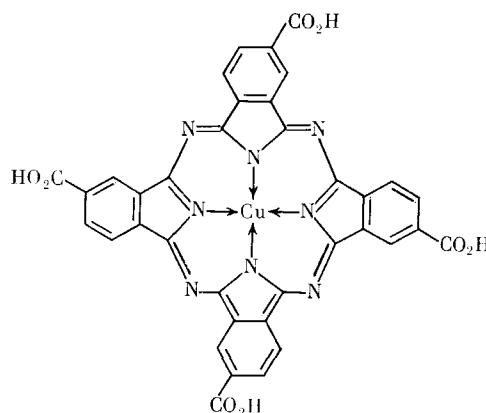




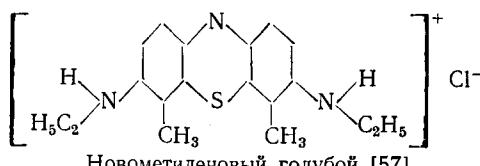
Сириус супра коричневый [54].



p-t-октилфенол желтый амин поли(этиленоксид) [55]



Тетракарбоксифталоцианин меди [56]



Новометиленовый голубой [57]

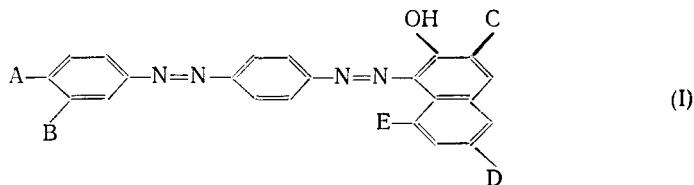
Хорошо видно, что жидкокристаллические красители принадлежат к разным группам. Здесь есть цианиновые, антрахиноновые и азокрасители. Они представлены водорастворимыми формами — солями и кислотами. Одно из соединений является красителем, обладающим поверхностно-активными свойствами. Этот краситель родственен оксиэтилированным длинноцепочечным спиртам [55], также образующим жидкие кристаллы. Наконец, последний краситель — тетракарбоксифталоцианин меди [56] — представляет обширный класс металлоксодержащих порфиринов.

Таблица 4
Заместители в диазокрасителях общей формулы (I)

Соединение	A	B		D	E
(I)	SO ₃ Na	H	H	H	H
(II)	H	H	H	SO ₃ Na	H
(III)	H	H	H	H	SO ₃ Na
(IV)	SO ₃ Na	SO ₃ Na	H	H	H
(V)	H	H	SO ₃ Na	SO ₃ Na	H
(VI)	H	H	H	SO ₃ Na	SO ₃ Na
(VII)	H	H	SO ₃ Na	SO ₃ Na	SO ₃ Na
(VIII)	H	H	H	H	H

Все указанные выше красители имеют большие плоские молекулы. Так, длина молекулы бензопурпурина 4В равна 24 Å, а дисульфондантона — 14 Å. Ширина последней составляет 8 Å, а толщина, как и у всех таких плоских молекул, примерно равна диаметру атома углерода (3,4 Å). Подобные молекулы, как уже говорилось, легко укладываются в стопы.

В этой связи очень важное значение приобретает вопрос о влиянии химического строения на способность красителя образовывать жидкокристаллическую фазу. Такое влияние исследовали [54] на примере диазокрасителей общей формулы:



Комбинации заместителей A, B, C, D и E в различных соединениях указаны в табл. 4.

Четкие мезофазы в достаточно широком диапазоне концентраций образуют красители (I) и (IV). Последний — кислотный красный — приведен выше. В узком диапазоне концентраций дает мезофазу краситель (V). Остальные красители не образуют мезофаз. Отсюда можно сделать вывод, что присоединение сульфогрупп к бензольному фрагменту благоприятствует образованию мезофазы в большей степени, чем их присоединение к нафталиновому фрагменту.

В результате подробных исследований влияния химического строения на жидкокристаллические свойства красителей были сформулированы следующие правила [58]. Если молекула красителя состоит из одного или двух связанных между собой осью 2-го порядка плоских фрагментов и имеет точечную группу симметрии C_2 или более высокую и при этом плоские фрагменты молекулы имеют единственную возможную конформацию, ионогенные гидрофильные группировки таковы, что при pH больше или меньше некоторой величины pH_0 появляется значительная ($\sim 10^{-2}$ M) растворимость красителя, обусловленная диссоциацией этих групп, все гидрофильные группы расположены только по периферии плоскости молекул, т. е. плоская часть молекулы гидрофобна; на плоскости и по периферии молекул не содержатся группы, которые могут препятствовать образованию ди- и мультимеров, т. е. плоскости молекул имеют возможность свободно скользить друг по другу, не встречая стерических препятствий, преодоление которых требует затраты энергии, большей kT , то существуют условия (диапазон pH , ионных сил, температур и концентраций), при которых краситель в водном растворе электролита образует лиотропную жидкокристаллическую фазу. Обязательным требованием является также, чтобы адсорбция ионов электролита не приводила к нарушению приведенных выше условий.

Хотя эти правила и являются достаточно общими, они хорошо оправдывали себя при поиске новых хромонических мезофаз [59].

Образование мезофазы, как и возникновение агрегатов, является критическим процессом и сопровождается резким изменением ряда физических свойств при варьировании как концентрации, так и температуры. И в том, и в другом случаях имеют место фазовые переходы 1-го рода. На рис. 5 показано, как понижается давление паров водного раствора нафтола желтого S в зависимости от его концентрации при 20°С [60]. Хорошо видны два аномальных участка при $\sim 0,06$ M и 0,1 M. При низких концентрациях существует агрегированный изотропный раствор. С повышением концентрации возникает жидкокристаллический раствор, разделенный на две фазы (см. ниже).

Аналогичная ситуация имеет место и при изменении температуры. На рис. 6 приведена температурная зависимость удельной электропро-

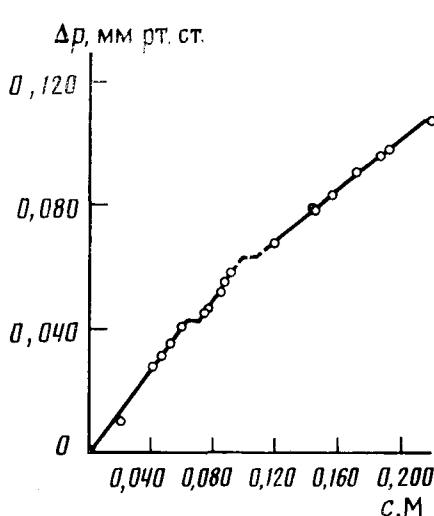


Рис. 5

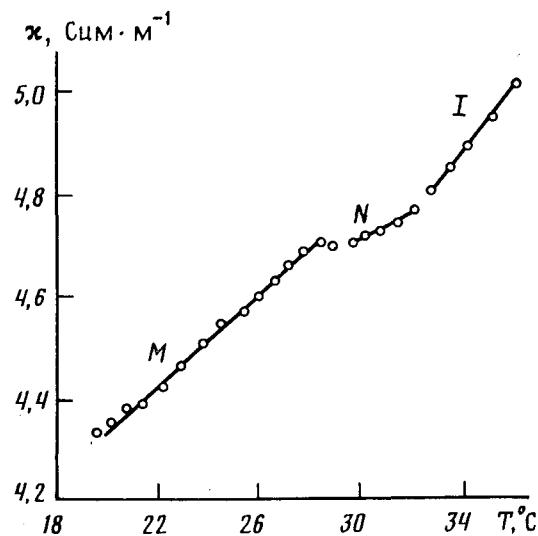


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость понижения давления паров водного раствора красителя нафтола желтого S от его концентрации при 20°C [60]

Рис. 6. Температурная зависимость удельной электропроводности (κ) 0,1 М водного раствора дисульфонидантрона: M — гексагональная мезофаза, N — нематическая мезофаза, I — изотропная фаза [52]

водности 0,1 М водного раствора красителя дисульфонидантрона [52]. Выше 32°C существует изотропный раствор, в котором при охлаждении последовательно образуются две хромонические мезофазы. Электропроводность в точках фазовых переходов испытывает ярко выраженные изменения.

Положение точек перехода в мезофазы на концентрационной и температурной шкалах, естественно, определяется природой красителя и растворителя. Наиболее полно оно может быть представлено в виде фазовых диаграмм (см. ниже). Однако чтобы дать представление о порядках величин, в табл. 5 приведены критические концентрации, при которых типичные красители в условиях комнатной температуры образуют мезофазы. Сравнив данные табл. 5 со значениями ККА, приведенными в табл. 1, легко видеть, что переход в мезофазу совершается при концентрациях, которые в среднем на два порядка превышают ККА.

Образование мезофаз в растворах красителей характеризуется не только возникновением двупреломления, но и изменением спектра пропускания — в длинноволновой области появляется новая узкая полоса (так называемая J - или Z -полоса). Она хорошо видна на рис. 3. В этой области спектра наблюдается частичная поляризация и флуоресценция [44—46, 50].

Таблица 5

Критические концентрации образования хромонических мезофаз типичных красителей в водных растворах при комнатной температуре [52, 60]

Краситель	Критическая концентрация, $M, 10^{-2}$
Амарант	3,8—4,2
Нафтол желтый S	6,2—7,0
Калий метилоранж	2—10
Псевдоизоцианинхлорид	1
Дисульфонидантрон	10
Бензопурпурин 4В	1—10

Образование жидкого кристалла сопровождается и еще одним интересным эффектом — появлениям индуцированной оптической активности. Она обнаружена [61] в водном растворе 1,1'-диэтил-2,2'-карбоцианниодида при добавлении NaCl. Оптическая активность обусловлена линейным дихроизмом, возникающим вследствие упорядочения надмолекулярных структур. Она проявлялась только после того, как кювету приводили во вращение вокруг ее продольной оси.

При возникновении хромонических мезофазы появляются спонтанное двупреломление и характерные текстуры, немногим отличающиеся от текстур обычных термотропных жидкких кристаллов (см. ниже).

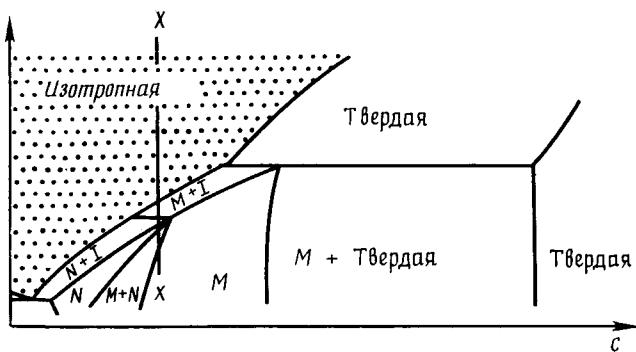


Рис. 7. Типичная фазовая диаграмма хромонических мезофаз [54]

Полных фазовых диаграмм двойных систем краситель — вода пока имеется совсем немного. До некоторой степени типичная фазовая диаграмма приведена на рис. 7 [54]. Оставив в стороне твердые фазы, рассмотрим последовательность мезофаз, образующихся при нагревании по линии $X-X$ данной диаграммы. Эта линия для типичного красителя сириус супра коричневого соответствует концентрации 16 мас. %. Этот краситель при комнатной температуре образует мезофазу M . Из анализа рентгенограмм этой фазы следует, что толщина молекулы красителя равна 3,4 Å, а параметры гексагональной решетки составляют 40 и 23 Å, т. е. относятся как 1 : $1/\sqrt{3}$.

Модель такой гексагональной структуры показана на рис. 8. Она построена с учетом реальной прямоугольной структуры молекулы красителя. Хотя центры колонок расположены по гексагональному закону, на самом деле структуру скорее следует считать «шевронной» ромбической. При этом толщина прослойки из противоионов и воды между колонками молекул красителя составляет 10—20 Å.

У некоторых красителей гексагональная мезофаза имеет более сложную природу. Например, у кислотного красного найдены четыре разновидности мезофазы M . При комнатной температуре и концентрации 14 мас. % красителя формируется обычная мезофаза M . Но при нагревании ее до 50° С образуются линзовидные области, подобные «батончикам» каприлата натрия [62]. Это вторая гексагональная мезофаза. При дальнейшем нагревании линзовидные области сливаются, образуется островковая текстура, которую относят к третьей гексагональной фазе. Выше 90° С опять появляются линзовидные области, создающие сетчатую текстуру. Это четвертая мезофаза M . Однако следует думать, что не все из названных образований действительно являются мезофазами M . Анализ текстур, приведенных в [63], позволяет

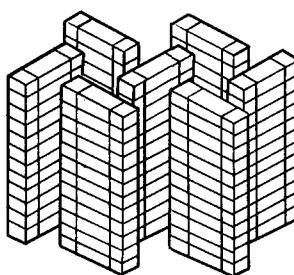


Рис. 8. Модель гексагональной хромонической мезофазы M [54]

нальная мезофаза. При дальнейшем нагревании линзовидные области сливаются, образуется островковая текстура, которую относят к третьей гексагональной фазе. Выше 90° С опять появляются линзовидные области, создающие сетчатую текстуру. Это четвертая мезофаза M . Однако следует думать, что не все из названных образований действительно являются мезофазами M . Анализ текстур, приведенных в [63], позволяет

предполагать, что по крайней мере высокотемпературная фаза является нематической (*N*).

Эта мезофаза *N* четко проявляется на фазовой диаграмме, приведенной на рис. 7, лишь за двухфазной областью (по линии *X—X*). Она имеет типичную шлирен-текстуру с заметными планарными областями (см. ниже). В нематической мезофазе *N* колонки молекул красителя достаточно свободны, они являются структурными единицами, подобно анизометрическим мицеллам в мицеллярных нематиках [64]. На рентгенограммах мезофаз *N* обнаруживается лишь один рефлекс, позволяющий оценить толщину молекул красителей [65, 66]. Число таких молекул в каждой колонке, в зависимости от концентрации и температуры, составляет 10^3 — 10^6 [66].

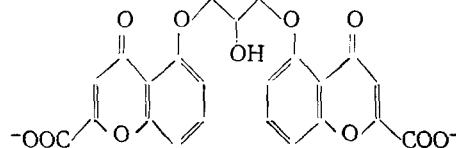
Следует сказать несколько слов о хромонических фазах порфиринов. Соединения меди плохо растворяются в воде, но в присутствии NH_4OH (рН 10—12) отчетливо проявляются как нематическая, так и гексагональная мезофазы [56, 67, 68]. Нематическая мезофаза найдена [69] и у фталоцианинов двухвалентного кобальта.

В заключение упомянем о поведении хромонических фаз красителей при высоких концентрациях. При критической концентрации красителя или электролита из лиотропной мезофазы выпадает твердая фаза. Как показали структурные и электронно-микроскопические исследования [17, 65, 66], она не имеет кристаллической структуры, но обладает двупреломлением. Это как бы «замороженная» хромоническая фаза, в которой колонки ориентированы параллельно. Такая твердая фаза характеризуется высоким дихроизмом и используется для создания поляроидов [16, 17, 70].

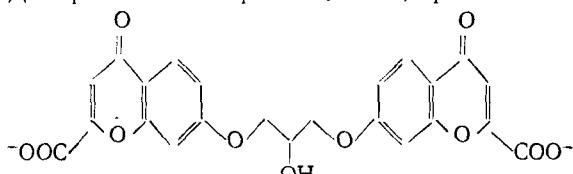
IV. МЕЗОФАЗЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Вначале обратимся к мезофазам соединений, которые по своим свойствам близки к рассмотренным в предыдущем разделе. Речь пойдет о производных нафтиламинодисульфокислот [71], принадлежащих к ряду широко известного красителя Конго красного. Многие из этих производных являются сильнодействующими средствами против трипаносом, простейших паразитов крови и тканей человека и животных. Среди них многие обладают жидкокристаллическими свойствами. Примерами могут служить натриевая соль *m*-аминобензил-2-нафтиламино-5,7-дисульфокислоты, тетранатриевая соль *m*'-аминобензил-*m*-аминобензил-2-нафтиламино-6,8-дисульфокислоты, динатриевая соль *m*'-нитробензил-*m*-аминобензил-2-нафтиламино-6,8-дисульфокислоты, а также свободная *m*'-нитробензоил-*m*-аминобензоил-2-нафтиламино-4,8-дисульфокислота. Интересно отметить, что существует ярко выраженная корреляция между лекарственным эффектом и сродством этих соединений к хлопку при крашении [71]. Это указывает на единый механизм действия: лекарства одинаково легко присоединяются к группам одинаковой химической природы хлопка и трипаносом, блокируя размножение последних.

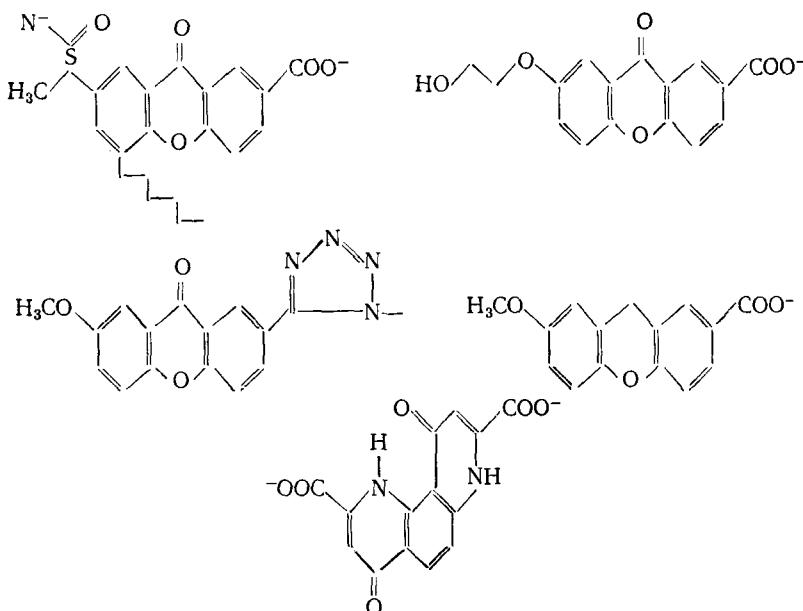
Хромонические мезофазы образует также большая группа антиастматиков. Это, в основном, натриевые соли нестериодных анионов, структуры которых представлены ниже [15, 72, 73]:



Хромогликат. Динатриевая соль — хромолин, интал, хромогликат натрия (DSCG)



7,7'-Хромогликат



Динатриевая соль — бафролин

Рассмотрение структур этих соединений позволяет выделить следующие общие особенности [15]: 1) у всех этих соединений имеются жесткие плоские ароматические ядра, содержащие бензпироновые или изоэлектронные бензпиридоные группы; 2) у всех этих соединений на противо-

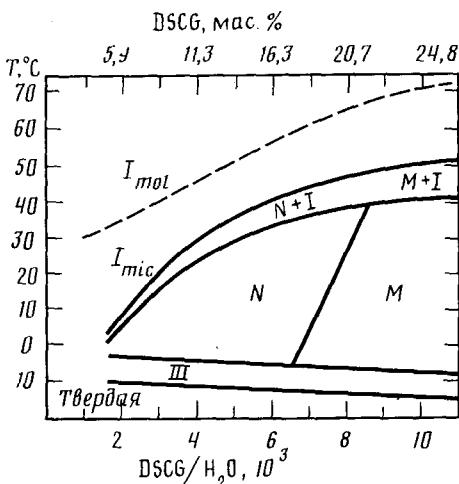


Рис. 9. Фазовая диаграмма системы DSCG—
 H_2O
 M — гексагональная мезофаза, N — нематическая мезофаза, I — изотропная фаза, I_{mol} — изотропная молекулярная фаза, I_{mic} — изотропная мицеллярная фаза
[72]

положных концах молекул находятся две гидрофильные группы, одна из которых представляет собой кислотный остаток, а вторая — либо еще один кислотный остаток, либо другую группу, способную образовывать водородную связь. Эти группы не имеют постоянного положения: в одних случаях они связаны непосредственно с пироновым кольцом, в других — с соседним кольцом.

Отметим, что бензпироновая и бензпиридоная структуры могут обладать значительным дипольным моментом, если молекула содержит в кольце атом кислорода, который несет большой положительный заряд. Поэтому такой атом не образует водородных связей.

Мезофазы этих соединений образуются по той же причине, что и мезофазы рассмотренных выше красителей. Здесь также большую роль играют молекулы воды (см. выше).

Таблица 6

Энталпии и температуры переходов $N \rightarrow I \rightarrow I$ в водном растворе 13 мас.% DSCG [79]

Концентрация NaCl, M	pH	ΔH , кал/г	Температура пере- хода, K
—	6,9	0,39	314,9
—	6,5	0,49	314,4
—	6,0	0,40	313,2
—	5,0	0,36	313,7
10^{-6}	—	0,40	310,2
10^{-5}	—	0,54	309,9
10^{-4}	—	0,58	310,0
10^{-3}	—	0,54	307,4
10^{-2}	—	0,40	309,9
10^{-1}	—	0,49	314,7
0,5	—	0,54	323,0
1,0	—	0,43	330,5
1,5	—	0,62	334,9

Как и красители, антиастматики образуют две основные хромонические мезофазы — нематическую N и гексагональную M . Наиболее подробно эти фазы изучены на примере хромогликата натрия (DSCG).

Фазовую диаграмму системы DSCG — H_2O (рис. 9) изучали неоднократно [72, 74—76], постепенно уточняя и дополняя ее. В целом она похожа на фазовые диаграммы хромонических красителей (ср. рис. 7), однако есть и некоторые отличия. Общим является существование предмезофазной области, где образуются агрегаты, чаще всего димеры. При комнатной температуре агрегация начинается, когда концентрация DSCG достигает примерно 5 мас.% [77]. С другой стороны, в диапазоне концентраций 5—25 мас.% агрегация молекул проявляется уже тогда, когда температура системы на 10—15°C превышает температуру области мезофаз [78].

Как и в случае красителей, в системе DSCG — H_2O есть две хромонические мезофазы — нематическая N и гексагональная M . Наличие обширных двухфазных областей тоже является общей чертой этих двух диаграмм.

Положение мезофаз на фазовой диаграмме зависит от pH раствора и от концентрации добавленных солей [79]. Этот вывод хорошо иллюстрирует табл. 6, в которой приведены температуры и энталпии перехода в изотропную фазу при разных pH и концентрациях NaCl. Из таблицы видно, что pH слабо влияет на энталпию и температуру перехода. В то же время влияние концентрации соли очень заметно, причем с ее ростом температура перехода вначале падает, а затем возрастает. Аналогичный эффект найден и при добавлении KCl и LiCl. Минимальная температура перехода соответствует разной концентрации соли: 10^{-3} для NaCl, 10^{-4} для KCl и 10^{-5} M для LiCl. Интересно отметить, что температура перехода кристалл — нематик только слабо растет с ростом концентрации исследованных солей [79].

Главным различием между красителями и системой DSCG — H_2O является наличие на фазовой диаграмме последней при низких температурах ($-4^{\circ}C$) перед переходом в твердую фазу [80] новой смектической мезофазы не известной пока структуры. На рис. 9 она обозначена как III. Измерение энталпии перехода с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) позволило высказать предположение [75], что на самом деле существуют две мезофазы III. Однако анализ спектров ЯМР и оптические наблюдения пока не подтвердили этого предположения.

Мезофаза III хорошо проявляется при добавлении в систему этиленгликоля или глицерина. При этом температура плавления твердой фазы в мезофазу III понижается, а температура перехода в нематик возрастает.

ет. Таким образом, область существования мезофазы III расширяется. Это позволило с помощью ДСК найти термодинамические характеристики фазовых переходов в этой системе. Как и в случае термотропных жидкокристаллов, плавление в мезофазу является сильным фазовым переходом 1-го рода, сопровождающимся большим тепловым эффектом и изменением энтропии. Фазовые же переходы между мезофазами и мезофазой и изотропной жидкостью имеют все черты слабых фазовых переходов 1-го рода. С ростом содержания глицерина тепловые эффекты уменьшаются, а температуры переходов возрастают.

В системе 7,7-хромогликат(7,7-DSCG) — H_2O тоже найдены новые мезофазы [73]. При температурах выше температуры существования мезофазы *N* (интервал концентраций 7,7-DSCG от 3 до 25 мас.%) наблюдалась обширная область гелевой двупреломляющей фазы (фаза *R*), имеющей сетчатую структуру. Текстура этой фазы показана на рис. 10, *a*. В том же интервале температур, что и фаза *N*, но при содержании соли выше 15 мас.% найдена более упорядоченная и более плотная фаза *S* (рис. 10, *b*).

Мезофазы *N* и *M* дают хорошо идентифицируемые оптические текстуры (рис. 10, *a*, *г*), типичные для хромонических мезофаз [15, 72—75]. Их структуру исследовали методом малоуглового рентгеновского анализа [74, 76, 81] и ЯМР [76, 78, 80, 82].

Рассмотрим прежде всего форму молекулы DSCG. Здесь единого мнения нет. В первых работах, относящихся к твердой фазе [72, 74] предполагалась плоская структура молекулы, хотя и высказывалось предположение [74], что при больших концентрациях воды, вследствие возможности свободного вращения одной кольцевой системы относительно другой вокруг связи $-\text{CH}-$, плоская конфигурация вряд ли сохранится. Однако данные по рассеянию света и магнитному двупреломлению [77] не подтверждают этого предсказания даже в области концентраций 0,3—3 мас.% (изотропный раствор). В пользу плоской конфигурации говорит и образование водородных связей между молекулами воды и гидроксильными и карбонильными группами молекул DSCG. Об этом свидетельствуют сильная гигроскопичность твердого DSCG и наличие значительного количества связанной воды в мезофазах [72, 74]. Однако в более поздней работе [83], где приведена подробная структура DSCG, обнаружена некомпланарность хромониевых колец — угол между ними составляет 53° . Возможно, что такая некомпланарность свойственна только твердой фазе.

Важная информация о строении DSCG была получена методом малоуглового рентгеновского анализа [74]. В фазе *M* четко проявляются рефлексы с соотношением $1:1/\sqrt{3}:1/\sqrt{4}$, что указывает на гексагональную упаковку. Кроме того, имеется рефлекс, отвечающий расстоянию 3,4 Å, которое интерпретируется как параметр идентичности вдоль длинной оси колонки, т. е. толщина молекулы DSCG. Если предположить, что колонки имеют круглое сечение, то легко рассчитать их диаметр и расстояние между ними. Так, в растворе с концентрацией DSCG 20 мас.% при комнатной температуре диаметр колонки равен 16 Å, а расстояние между ними — 43,3 Å. Нематическая мезофаза дает только один рефлекс, отвечающий расстоянию 3,4 Å, что указывает на разрушение гексагональной упаковки.

Таким образом, структура мезофаз в системе DSCG — H_2O соответствует хромоническому типу. Но, принимая во внимание размеры молекулы DSCG и диаметр колонок, можно думать [84], что в поперечном сечении хромонических колонок умещаются 4 молекулы, полярные концы которых выступают наружу (рис. 11, *a*).

Однако такая простая структура плохо согласуется с большой влагоемкостью мезофаз. Измерения плотности показали [72], что в мезофазе *M* на каждую молекулу DSCG приходится 9 молекул воды, а в мезофазе *N* — 260. С учетом этих данных и иных сведений о структурных особенностях системы было высказано другое предположение о структуре

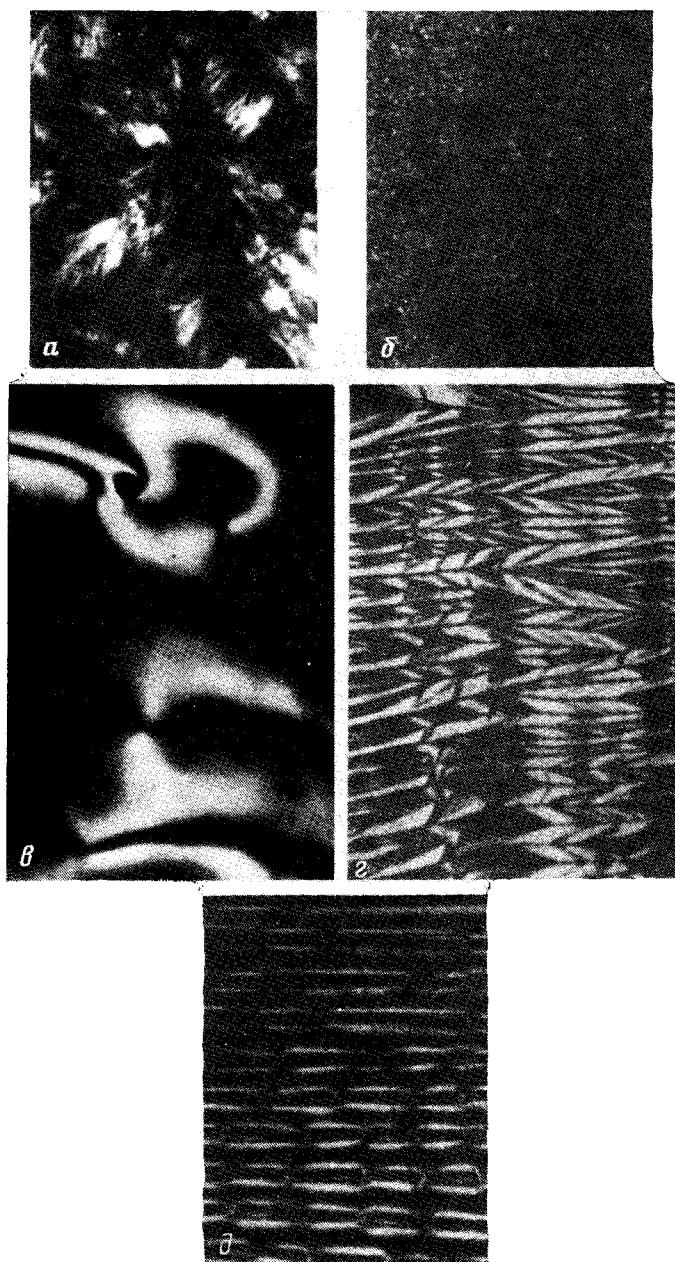


Рис. 10. Текстуры хромонических мезофаз: *а* — *R*, *б* — *S*, *в* — *N*, *г* — *M*, *д* — «бамбук» [15, 73, 79]

колонок [85], согласно которому 4 молекулы DSCG, связанные гидратированными ионами натрия, образуют полые кольца (рис. 11, *б*). Эти кольца, накладываясь друг на друга, как и в обычных хромонических колонках, образуют квадратные, полые внутри столбки, заполненные водой. В нематической фазе столбки располагаются свободно, а в мезофазе *M* упакованы по гексагональному закону, как показано на рис. 12.

В работе [86] последняя модель в целом признается, хотя и отвергается квадратная форма хромонических столбиков.

Хромонический тип структуры мезофаз DSCG подтвержден рентгенографически [76]. В этой же работе впервые изучена фаза III. Было

найдено, что она также построена из колонок, однако более детальных данных не получено. Изучение всех фаз в системе DSCG — H_2O методом ЯМР ^2H , ^{17}O и ^{23}Na показало [76, 78, 80], что во всех мезофазах анизотропия диамагнитной восприимчивости $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, где χ_{\parallel} и χ_{\perp} — диамагнитные восприимчивости соответственно вдоль и перпендикулярно директору, отрицательна. Это говорит о том, что плоские молекулы DSCG расположены перпендикулярно осям колонок, как и молекулы в хромонических фазах красителей.

Вторым важным результатом является тот факт, что квадрупольное расщепление в спектрах ^2H и ^{17}O молекул D_2O и в спектре ^{23}Na претер-

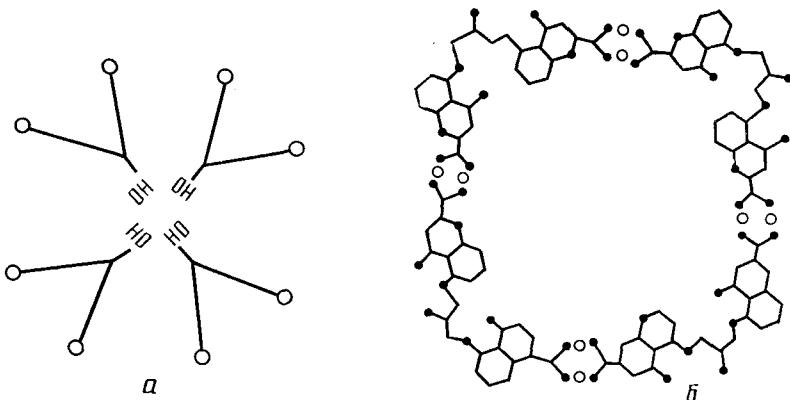


Рис. 11. Модели упаковки молекул DSCG в хромонических колонках:
а — цилиндрическая модель [84], б — квадратная модель [85]

певают резкое изменение при переходе от фазы III к фазам N или M и линейно изменяется при переходе от N к M . При этом квадрупольное расщепление в спектрах ^2H и ^{17}O при переходе в мезофазы N или M уменьшается, а в спектре ^{23}Na возрастает. Подробное исследование [78] спектров ЯМР атомов ^{23}Na показало, что при добавлении в систему NaCl во всех мезофазах квадрупольное расщепление вначале уменьшается до нуля, а затем изменяет знак и снова возрастает. Это заставляет

предположить, что ионы Na^+ занимают в структуре два разных положения, которым соответствуют расщепления разных знаков. Они могут находиться как в колонках (связывание молекул DSCG), так и в окружающей воде. В исходной системе почти все ионы Na^+ находятся в первом положении. При добавлении NaCl большая часть ионов Na^+ переходит в окружающую воду, что и приводит к уменьшению квадрупольного расщепления.

При исследовании влияния NaCl на спектры ЯМР атомов ^2H в D_2O в работе [82] было констатировано только возрастание стабильности мезофаз и связанное с этим ухудшение квадрупольного расщепления. Возрастание стабильности объясняется ослаблением отталкивания молекул DSCG за счет экранирующего действия ионов Na^+ . Обнаружено также отсутствие двух различных дуплетов в ЯМР спектре D_2O , что и должно наблюдаться согласно модели, изображенной на рис. 11, б. Однако этот факт легко можно объяснить и легким обменом между свободными молекулами воды и молекулами, входящими в колонки.

Данные ЯМР позволили получить некоторую информацию о параметре порядка S_{ij} системы DSCG — H_2O . Этот параметр, представляющий собой тензор второго ранга, количественно описывает упорядочение в системе и определяется следующим образом:

$$S_{ij} = S(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij}), \quad (3)$$

где S — скалярный параметр порядка, n_i и n_j — компоненты директора, δ_{ij} — символ Кронеккера.

Из спектров ^{17}O молекул D_2O удалось вычислить главные компоненты тензора параметра порядка этих молекул и определить их температурную зависимость [80]. Оказалось, что молекулы воды хорошо упорядочены, средний параметр составляет около 0,5.

Подробное исследование [76] параметра порядка связи $\text{C}-\text{D}$ было проведено с использованием DSCG, содержащего дейтерий в хромониевых кольцах и в центральной СН-группе углеводородного мостика. Скалярный параметр порядка S вычисляли из концентрационной зависимости квадрупольного расщепления в спектре ^2H . Он линейно растет с увеличением концентрации в диапазоне 4—29 мас.% от 0,76 до 0,97. Эти необычно высокие значения удивительны, так как параметр порядка, определяемый на основании спектров ЯМР, является произведением параметра порядка молекул в колонке и эффективного параметра порядка самих колонок. Тем не менее полученные величины S соответствуют значениям, предсказанным теорией Онзагера [87]. Используя ее формализм и принимая, что диаметр молекулы DSCG равен 26 Å, можно оценить длину колонок. Она равна ~ 2000 Å в фазе M и ~ 800 Å в фазе N [76].

Параметр порядка в нематической фазе системы DSCG— H_2O изучали также [84, 88] методом поляризационной абсорбционной спектроскопии¹. В мезофазе растворяли дихроичные красители, такие как индиго, кармин, эозин, метиловый красный, конго красный и др. и измеряли спектры поглощения в поляризованном свете параллельно и перпендикулярно направлению магнитного поля напряженностью 20 кГс. Оказалось, что величина S молекул красителя-«гостя» колеблется от —0,2 до —0,005. В полосе собственного поглощения удалось определить параметр порядка самой молекулы DSCG как целого. Он оказался равен —0,20. С ростом температуры параметр порядка, как и обычно, падает. Падает он и с уменьшением ионной силы раствора.

В интересном исследовании [89] параметры порядка были рассчитаны из ИК-спектроскопических данных по интенсивности отдельных полос поглощения, соответствующих тем или иным связям (табл. 7). Как и следовало ожидать, все S отрицательны, что подтверждает ориентацию молекул DSCG перпендикулярно магнитному полю. Средний параметр порядка равен —0,14, что согласуется с результатами независимых измерений [84].

Спектроскопические данные [89] позволяют также предполагать, что атомы кислорода хромониевых колец связаны водородными связями с молекулами воды. Кроме того найдено, что перекрытие молекул DSCG

Таблица 7

Параметры порядка отдельных связей в нематической фазе системы DSCG— H_2O [89]

Связь	Волновое число, см ⁻¹	S
$\text{C}=\text{C}$	1482	—0,132
$=\text{C}-\text{H}$	1412	—0,127
CO_2^-	1364	—0,136
CO_2	1311	—0,149
$\text{C}-\text{O}$ (эфир)	1267	—0,110
$\text{C}-\text{O}$ (из $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$)	1128	—0,071
OH	1047	—0,102

¹ Параметр порядка, определяемый этим методом, $S = (A_{||} - A_{\perp}) / (A_{||} + 2A_{\perp})$, где $A_{||}$ и A_{\perp} — интенсивности поглощения в направлении и перпендикулярно директору соответственно. Для молекул с отрицательным дихроизмом, таких, как DSCG, $A_{\perp} > A_{||}$. Поэтому $S < 0$ и в полностью упорядоченном состоянии ($A_{||} = 0$) равен —0,5.

в нематической мезофазе значительно больше, чем в изотропной фазе.

Рентгенографически были изучены также мезофазы 7,7-DSCG [81]. Высокотемпературная фаза *R* дает три дифракционных пика, отвечающих при 27°С расстояниям 51,2, 25,1 и 32,1 Å. Они находятся в отношении 1 : 1/2 : 1/√2 и соответствуют индексам 1,0 : 1,1 : 2,0 двухмерной квадратной решетки. С уменьшением температуры расстояния увеличиваются, но их отношение не меняется. Нематическая фаза дает только один пик, соответствующий индексу 1,0. Этот пик, не претерпевающий резких изменений при переходе *R*→*N*, отвечает расстояниям между колонками 60—70 Å. Три дифракционных пика фазы *M* относятся как 1 : 1/√3 : 1/2, что соответствует гексагональной решетке. Сразу ниже перехода из фазы *N* в фазу *R* параметр гексагональной решетки составляет около 46 Å, однако с понижением температуры он достигает 80 Å.

Для этих же систем были изучены спектры ЯМР атомов ^2H , ^{17}O молекулы D_2O и ^{23}Na . В спектре фазы *R* квадрупольное расщепление отсутствует, что говорит о неупорядоченном расположении молекул воды. В спектрах других мезофаз наблюдается обычное квадрупольное расщепление. Квадрупольное расщепление в спектре ^{23}Na имеет аналогичный характер и не испытывает резких перемен при переходе от фазы *N* к фазам *S* или *M*. Это объясняют тем, что распределение ионов Na^+ между двумя возможными положениями (см. выше) не зависит от концентрации. Исследование спектров ЯМР соединения, дейтерированного в хромониевом кольце, позволило определить параметр порядка связи С—D. Он не зависит от концентрации, но линейно уменьшается с ростом температуры. Оценки показывают, что параметр порядка в мезофазах *N* и *S* примерно равен 1. Это указывает на почти полное упорядочение колонок, хотя не исключает свободного вращения плоскостей молекул.

Подробные структурные исследования дали возможность высказать предположение о связи жидкокристаллической природы антиастматиков с их лекарственными свойствами [15]. Если такая связь не случайна, то возможны три механизма.

Лекарственное действие связано с образованием хромонической мезофазы на поверхности легкого.

Мезофаза не образуется, но лекарственное действие связано с биологически активным комплексом (кольцевая структура или пустотелая колонка), который способствует образованию мезофазы.

Мезофаза не образуется, но лекарственное действие обусловлено структурой самой молекулы, которая одновременно является мезогеной.

Существующих знаний пока недостаточно, чтобы заранее отбросить любой из трех указанных механизмов. Однако в пользу первого из них говорит известный факт наличия на поверхности легкого мезофазы, богатой фосфолипидами. Нарушение жидкокристаллическости этого слоя приводит к разрушению маленьких альвеол в конце выдоха. Поэтому вполне вероятно, что мезофазы антиастматиков компенсируют недостатчу жидкокристаллических фосфолипидов.

Как мы уже говорили, хромонические мезофазы обладают отрицательной диамагнитной анизотропией. Геометрия колонок допускает легкое самопроизвольное образование планарной текстуры. Переориентация в магнитном поле (переход Фредерикса) обычно наблюдается в полях 10—20 кГс. Она сопровождается возникновением интересных дефектов. Так, если к толстому (80—200 мкм) планарному образцу DSCG приложено магнитное поле 18 кГс в плоскости образца и вдоль осей колонок, то образуется текстура типа «бамбука» (рис. 10, *δ*). С течением времени «бамбуковые» секции разрастаются и смазываются [79].

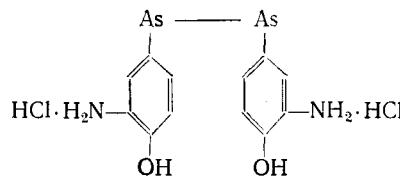
На тонких образцах (~20—40 мкм) отчетливо наблюдается периодическая доменная структура, шаг которой периодически зависит от напряженности магнитного поля [90]. Эта структура обнаруживает интересную временную зависимость [91]. Причина образования доменной структуры чисто гидродинамическая — она возникает в результате на-

личия обратного потока, сопровождающего переход Фредерикас [79, 90, 91].

Добавление хиральных примесей превращает нематическую мезофазу DSCG в холестерик [79]. В качестве добавок используют различные аминокислоты, например, аланин, пролин, лизин и т. п., в концентрации от 1 до 36 мас.%. Естественно, что шаг спирали полученного холестерика зависит от концентрации хиральной добавки. Во всех случаях обратная величина шага спирали линейно увеличивается с ростом концентрации хиральной добавки [79, 92].

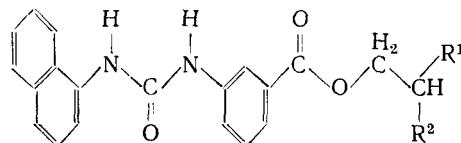
Интересный результат получен при изучении влияния магнитного поля на такие индуцированные холестерики. При длительном воздействии поля шаг спирали уменьшается, но не до нуля, а до некоторой конечной величины, равной примерно одной трети первоначального шага [79].

Хромоническую мезофазу, по-видимому, образуют водные растворы сальварсана и неосальварсана — лекарств против сифилиса, малярии и возвратного тифа [5, 93]. Хотя прямых структурных исследований не проводилось, однако физические свойства этих систем косвенно говорят в пользу такого предположения. Во-первых, молекула сальварсана имеет плоскую форму с полярными гидрофильными группами на конце.

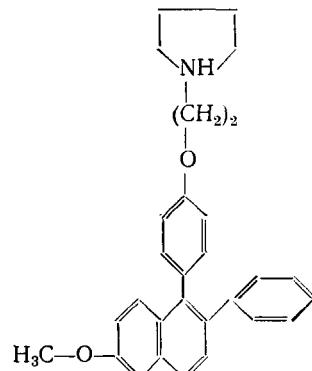


Во-вторых, протекание полимеризации в водных растворах указывает на образование больших агрегатов. Третьим доводом служит наличие нематической мезофазы, которая является оптически одноосной отрицательной, а отрицательный знак типичен именно для хромонических мезофаз.

Хромонические мезофазы в водных растворах и в гептане образуют N-1-нафтил-N'-фениленкарбоксиламилмочевины [94], применяемые как средства от загара:



где R^1 и R^2 — различные алкильные радикалы от метила до додецила. Эти соединения являются хиральными и образуют хромонические структуры, что подтверждается наблюдением соответствующих текстур. Кроме того, найдены и более упорядоченные мезофазы, по-видимому, гексагональные.



Также две мезофазы образует нафтоксидингидрохлорид [95], 8 молекул которого образуют кольцо с пиррольными группами на перифе-

рии. Кольца, в свою очередь, упаковываются в хромоническую колонку, которая является элементом сверхструктуры.

По-видимому, хромонические мезофазы образует и риванол (лактат-2-этокси-6,9-диаминоакридин) [96]. Однако здесь необходимы дальнейшие исследования.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени в области исследования лиотропных жидким кристаллов оформился самостоятельный раздел по изучению условий образования, структуры и свойств хромонических мезофаз. Эти фазы отличаются от классических лиотропных мицеллярных жидким кристаллов, но в то же время имеют с ними и общие черты. Для мицеллярных мезофаз типична амфи菲尔ность молекул, их вытянутая форма и наличие длинного ($n > 8$) углеводородного «хвоста». Такая конструкция обеспечивает за счет баланса ионного и гидрофобного взаимодействий образование анизометрических мицелл, как нормальных (в воде или в любом полярном растворителе), так и инвертированных (в неполярных растворителях). Баланс сил настолько тонок, что одно только изменение концентрации амфифилла уже приводит к существенному изменению формы мицелл, которые из сферических делаются дискотическими, двухосными и цилиндрическими.

Молекулы, образующие хромонические мезофазы, можно назвать амфи菲尔ными только условно. Они имеют плоскую форму «доски» с небольшими концевыми полярными группами, которые обеспечивают растворимость в воде. Поэтому главной причиной образования упорядоченных структур здесь является возникновение водородных связей между полярными группами и молекулами воды. Гидрофобное взаимодействие играет лишь второстепенную роль. Однако мицеллы образуются как и в классических лиотропных жидким кристаллах. Их роль играют колонки — «стопки монет». Наличие одного ведущего взаимодействия создает более простые структуры, вместо набора анизометрических агрегатов возникают однотипные колонки. Правда, упаковка молекул в колонках зависит от химической природы молекул, но и это не приводит к большому разнообразию. Структурно хромонические мезофазы ближе к колоночным термотропным жидким кристаллам, чем к мицеллярным лиотропным мезофазам. Принципы упаковки молекул идентичны, хотя такого разнообразия структур, как в колоночных термотропных мезофазах, хромоники не знают.

Изучение хромонических мезофаз продолжается быстрыми темпами. Их практическая важность очевидна, поскольку основными хромониками являются такие важные вещества, как красители и лекарственные препараты. Однако многое еще предстоит сделать. Прежде всего, имеется очень мало данных о вязкоупругих свойствах этих соединений. Отсутствует информация об их электрооптическом и магнитооптическом поведении. Нет микроскопической теории мезоморфных свойств этих фаз. Дальнейшие исследования, несомненно, восполнят эти пробелы и позволят ответить на главный вопрос о связи мезоморфных свойств хромонических фаз с их строением.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gaubert P.* //Compt. rend. 1916. Т. 163. Р. 392.
2. *Gaubert P.* //Ibid. 1933. Т. 197. Р. 1436.
3. *Gaubert P.* //Ibid. 1934. Т. 198. Р. 951.
4. *Gaubert P.* //Ibid. 1935. Т. 200. Р. 679.
5. *Freundlich H., Stern R., Zocher H.* //Biochem. Zeit. 1923. В. 138. S. 307.
6. *Chandrasekhar S., Sadashiva B. K., Suresh K. A. et al.* //J. Phys. (Franc). 1979. V. 40. Suppl. C-3. Р. 120.
7. *Billard J., Sadashiva B. K.* //Pramana. 1979. V. 13. Р. 309.
8. *Boden N., Bushby R. J., Hardy C.* //J. Phys. (Fr.). Letters. 1985. V. 46. Р. 325.
9. *Kohnen B., Praefcke K., Derz T. et al.* //Chimia. 1986. В. 40. S. 171.
10. *Boden N., Bushby R. J., Hardy C. et al.* //Chem. Phys. Lett. 1986. V. 123. Р. 359.

11. Boden N., Bushby R. J., Ferris L. et al.//Liquid Cryst. 1986. V. 1. P. 109.
12. Ringsdorf H.//XII Internat. Liquid Crystal Conference. Program and Abstracts. Freiburg, 1988. P. 113.
13. Wolff J., Wolf K., Koll J. et al. Пат. 3149129 ФРГ.
14. Koll J., Paulat V., Hörmle R. et al. Пат. 0029958 Европа.
15. Attwood T. K., Lydon J. E.//Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. V. 108. P. 349.
16. Dreyer J. Пат. 2400877 США.
17. Dreyer J.//J. Phys. Colloid Chem. 1948. V. 52. P. 808.
18. Ваилько Э. Коллоидно-химические основы текстильной технологии. М.; Л.: Гизлегпром, 1940. Т. 1—2. 723 с.
19. Shepard S. E.//Rev. Mod. Phys. 1942. V. 14. P. 303.
20. Peters R. H.//Textile Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1975. V. III. P. 581.
21. Burdett B. C.//Aggregation Processes in Solution/Eds Wyn-Jones E., Gormally J. Amsterdam: Elsevier, 1983. P. 241.
22. Robinson C.//Trans. Faraday Soc. 1935. V. 31. P. 245, 277.
23. Robinson C.//Proc. Roy. Soc. 1935. V. 148A. P. 681.
24. Milicevic B., Evićmann G.//Helv. Chim. Acta. 1964. V. 47. P. 1039.
25. Blears D. J., Danyluk S. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 1084.
26. Iyer S. R. S., Singh G. S.//Kolloid Zeit. Zeit. Polym. 1970. B. 242. S. 1196.
27. Iyer S. R. S., Singh G. S.//J. Soc. Dyers Colour. 1973. V. 89. P. 128.
28. Coates E.//Ibid. 1969. V. 85. P. 355.
29. Анисимов М. А., Казакова И. Ф., Курляндский А. С., Пикин С. А.//Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 1100.
30. Valko E. I.//Trans. Faraday Soc. 1935. V. 31. P. 230.
31. Valko E. I.//J. Soc. Dyers. Colour. 1939. V. 55. P. 173.
32. Valko E. I.//J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. P. 1433.
33. Lenher S. E., Smith J. E.//Ibid. 1935. V. 57. P. 497, 504.
34. Lenher S. E., Smith J. E.//J. Phys. Chem. 1936. V. 40. P. 1005.
35. Holmes F. H., Standing H. A.//Trans. Faraday Soc. 1945. V. 41. P. 542, 568.
36. Vickerstaff T. Physical Chemistry of Dyeing. London: Oliver and Boyd, 1954.
37. McKay R. B.//Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 374.
38. Datyner A., Flowers A. G., Paiethorpe M. T.//J. Colloid. Interface Sci. 1980. V. 74. P. 71.
39. Frank H. P.//J. Colloid Sci. 1957. V. 12. P. 480.
40. Datyner A., Paiethorpe M. T.//J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 76. P. 557.
41. Scheibe G.//Angew. Chem. 1937. B. 50. S. 212.
42. Freudlich H., Schuster C., Zocher H.//Z. physik. Chem. 1923. B. 105A. S. 118.
43. Robinson C., Mills H. A.//Proc. Roy. Soc. 1931. V. 131A. P. 576, 596.
44. Scheibe G., Kandler L., Ecker H.//Naturwiss. 1937. B. 25. S. 75.
45. Scheibe G., Kandler L.//Ibid. 1938. B. 26. S. 412.
46. Scheibe G.//Angew. Chem. 1939. B. 52. S. 631.
47. Sheppard S. E.//Science. 1941. V. 93. P. 42.
48. Игнатьева Л. А., Левшин Л. В., Осипова Т. Д. и др.//Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 13. С. 396.
49. Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Митцель Ю. А.//Журн. прикл. спектр. 1967. Т. 7. С. 893. 1968. Т. 8. С. 293.
50. Jellay E.//Nature. 1936. V. 138. S. 1009.
51. Быков В. А., Бобров Ю. А., Овчинникова Н. А.//V конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тез. докл. Одесса, 1983. Т. 2. Ч. 1. С. 217.
52. Быков В. А., Генералова Э. В., Игнатов Л. Я. и др.//Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Чернигов, 1988.
53. Brauner F.//Nord. Kemikermode Ford. 1939. B. 5. S. 207.
54. Attwood T. K., Lydon J. E., Jones F.//Liquid Cryst. 1986. V. I. P. 499.
55. Imae T., Ikeda S.//Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. V. 101. S. 155.
56. Усольцева Н. В., Быкова В. В., Кормилицын Н. М. и др.//Химия жидкых кристаллов. Применение в хроматографии. Тез. докл. областной научной конф. Куйбышев, 1987. С. 33.
57. Меланхолин Н. М.//Кристаллография. 1961. Т. 6. С. 568.
58. Быков В. А.//Тез. докл. V Всесоюз. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Иваново, 1985. Т. II. Кн. 1. С. 84.
59. Аникифрова Н. В., Бобров Ю. А., Быков В. А.//Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Чернигов, 1988. Т. III. С. 441.
60. Jury S. H., Ernst R. C.//J. Phys. Colloid. Chem. 1949. V. 53. P. 609.
61. Berg R. A., Haxby B. A.//Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1970. V. 12. P. 93.
62. Gray G. W., Winsor P. A.//Liquid crystals and plastic crystals. Chichester: Halsted Press. 1974. V. 2. P. 56.
63. Jones F., Kent D. R.//Dyers and Pigments. 1980. V. 1. P. 39.
64. Сонин А. С.//Усп. физ. наук. 1987. Т. 153. С. 273.
65. Sadler D. E., Shannon M. D., Tollin P. et al.//Liquid Cryst. 1986. V. I. P. 509.
66. Hoppe W.//Kolloid Z. 1942. B. 101. S. 300.
67. Усольцева Н. В., Быкова В. В., Кормилицын Н. М. и др.//Тез. докл. V Всесоюз. конф. по координационной и физической химии порфиринов. Иваново, 1988. С. 183.
68. Усольцева Н. В., Быкова В. В., Ананьева Г. А. и др.//Коллоид. журн., 1989. В печати.

69. Усольцева Н. В., Быкова В. В., Ананьева Г. А. и др.//Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Чернигов, 1988. Т. III. С. 422.
70. Быков В. А., Берзина Т. С., Иванова Т. А. и др.//V конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тез. докл. Одесса, 1983. Т. 2. Ч. 1. С. 219.
71. Balaban I. E., King H.//J. Chem. Soc. 1927. P. 3068.
72. Cox J. S. G., Woodard G. D., McCrone W. C.//J. Pharm. Sci. 1971. V. 60. P. 1458.
73. Perahia D., Luz Z., Wachtel E. J. et al.//Liquid Cryst. 1987. V. 2. P. 473.
74. Hartshorne N. H., Woodard G. D.//Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1973. V. 23. P. 343.
75. Lee H., Labes M. M.//Ibid. 1983. V. 91. P. 53.
76. Goldfarb D., Luz Z., Spielberg N., Zimmermann H.//Ibid. 1985. V. 126. P. 225.
77. Champion J. V., Meeten G. H.//J. Pharm. Sci. 1973. V. 62. P. 1589.
78. Perahia D., Goldfarb D., Luz Z.//Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. V. 108. P. 107.
79. Lee H., Labes M. M.//Ibid. 1982. V. 84. P. 137.
80. Goldfarb D., Labes M. M., Luz Z., Poupko R.//Ibid. 1982. V. 87. P. 259.
81. Perahia D., Luz Z., Wachtel E. J., Zimmermann H.//Liquid Cryst. 1987. V. 2 P. 473.
82. Yu L. J., Saupe A.//Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1982. V. 80. P. 129.
83. Hamodrakas S., Geddes A. J., Sheldrick B.//Pharm. Pharmac. 1974. V. 26. P. 54.
84. Bostwick B. D., Labes M. M.//Mol. Cryst. Lig. Cryst. 1987. V. 147. P. 179.
85. Lydon J.//Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters. 1980. V. 64. P. 19.
86. Hartshorne N. H., Woodard G. D.//Ibid. 1981. V. 64. P. 153.
87. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
88. Kuzma M. R., Skarda V., Labes M. M.//J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 2925.
89. Hui Y. W., Labes M. M.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 4064.
90. Hui Y. W., Kuzma M. R., San Miguel M., Labes M. M.//J. Chem. Phys. 1985. V. 83 P. 288.
91. McClymer J. P., Labes M. M.//Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 144. P. 275.
92. Goldfarb D., Moseley M. E., Labes M. M., Luz Z.//Ibid. 1982. V. 89. P. 119.
93. Zocher H., Birstein V.//Z. Phys. Chem. 1929. B. 142 A. S. 126.
94. Hoppe U.//J. Soc. Cosmet. Chem. 1973. V. 24. P. 317.
95. Młodozeniec A. R.//Ibid. 1978. V. 29. P. 659.
96. Назин В. П.//I конф. по жидким кристаллам. Иваново, 1972. С. 189.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей,
Москва