

R1

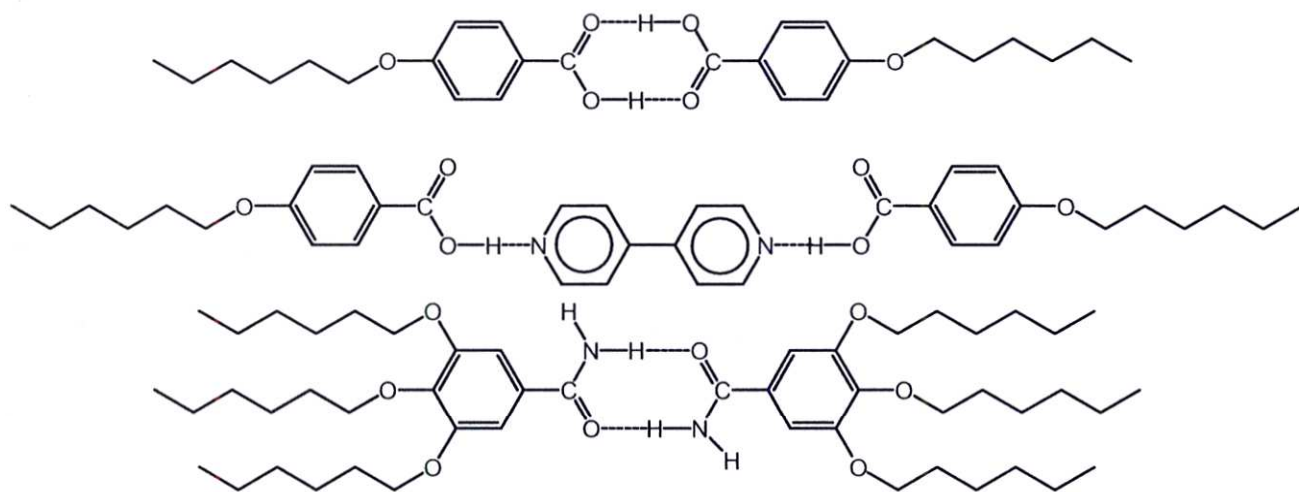
**Zbigniew GALEWSKI, Joanna PAJĄK, Maria ROSPENK
i Lucjan SOBCZYK***Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

Ciekle kryształy z wiązaniem wodorowym

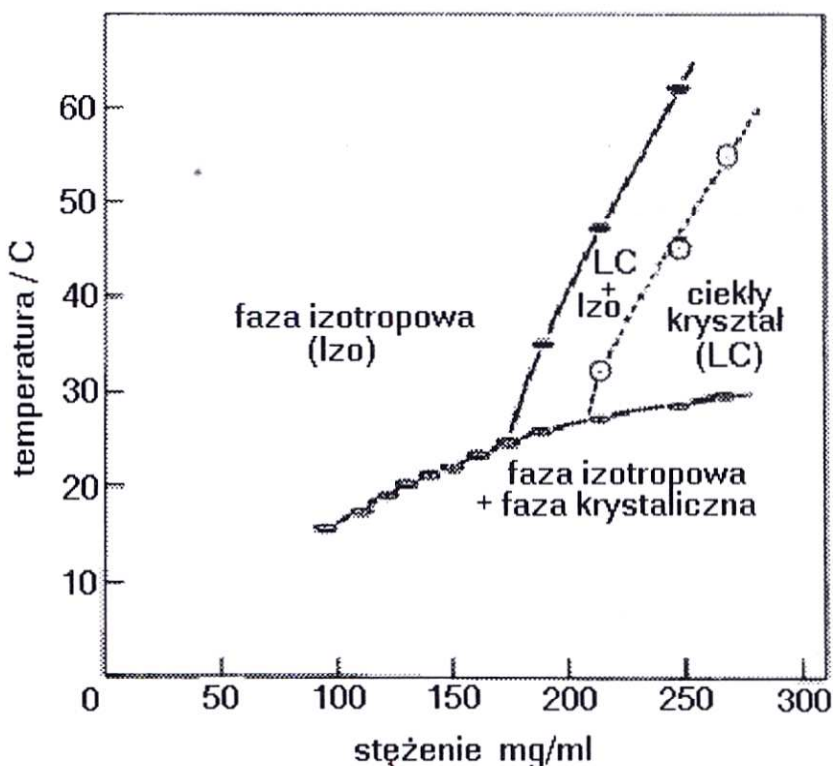
Wstęp

Rola oddziaływań poprzez wiązanie wodorowe w tworzeniu mezofaz, ich strukturze i modyfikacjach jest powszechnie znana i doceniana [1-5]. Najprostsze układy ciekłokrystaliczne indukowane przez wiązanie wodorowe pokazane są na schemacie 1. Ilustrują one tworzenie centralnych sztywnych prętów z końcowymi giętkimi grupami, najczęściej alkilowymi lub alkiloksyłowymi.

Schemat 1.



W niniejszym artykule pragniemy skoncentrować się na wybranych zagadnieniach ciekłych kryształów z wiązaniem wodorowym. W części pierwszej przedyskutujemy aktualne informacje o roli ciekłokrystaliczności w układach biologicznych. Dotyczy to w szczególności DNA i składników błon biologicznych, dla których stwierdzono bogaty polimorfizm zarówno jeśli idzie o liotropowe, jak i termotropowe ciekłe kryształy. Zwrócimy też uwagę na tworzenie nietypowych, bardziej skomplikowanych morfologii, zwłaszcza w powiązaniu z chemią supramolekularną.

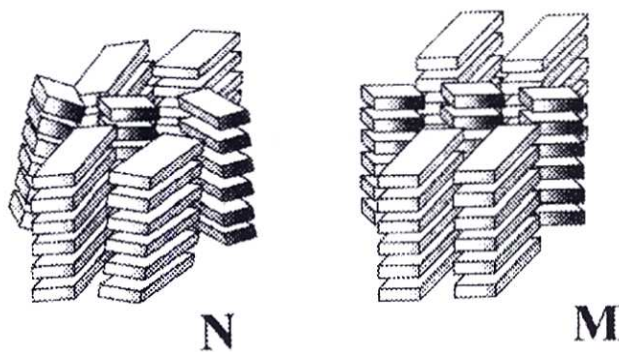


Rys. 1. Diagram fazowy dla stężonych roztworów DNA według [6]

W części drugiej zajmiemy się układami ciekłokrystalicznymi z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi typu zasad Schifffa, enamino-ketonów i hydroksyazobenzenów. W tych przypadkach obserwujemy modyfikujące działanie wiązań wodorowych, które usztywniają głównie centralne części molekuł i zmieniają rozkłady ładunków. Ten aspekt będzie jednym z podstawowych w dyskusji nad naturą wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych na przykładzie hydroksypochoodnych azobenzenów.

Cieklorystaliczne właściwości DNA

Cieklokrystaliczność DNA została stwierdzona po raz pierwszy przez Rilla [6] dla stężonych roztworów wodnych krótkich (146 par zasad) fragmentów, jak

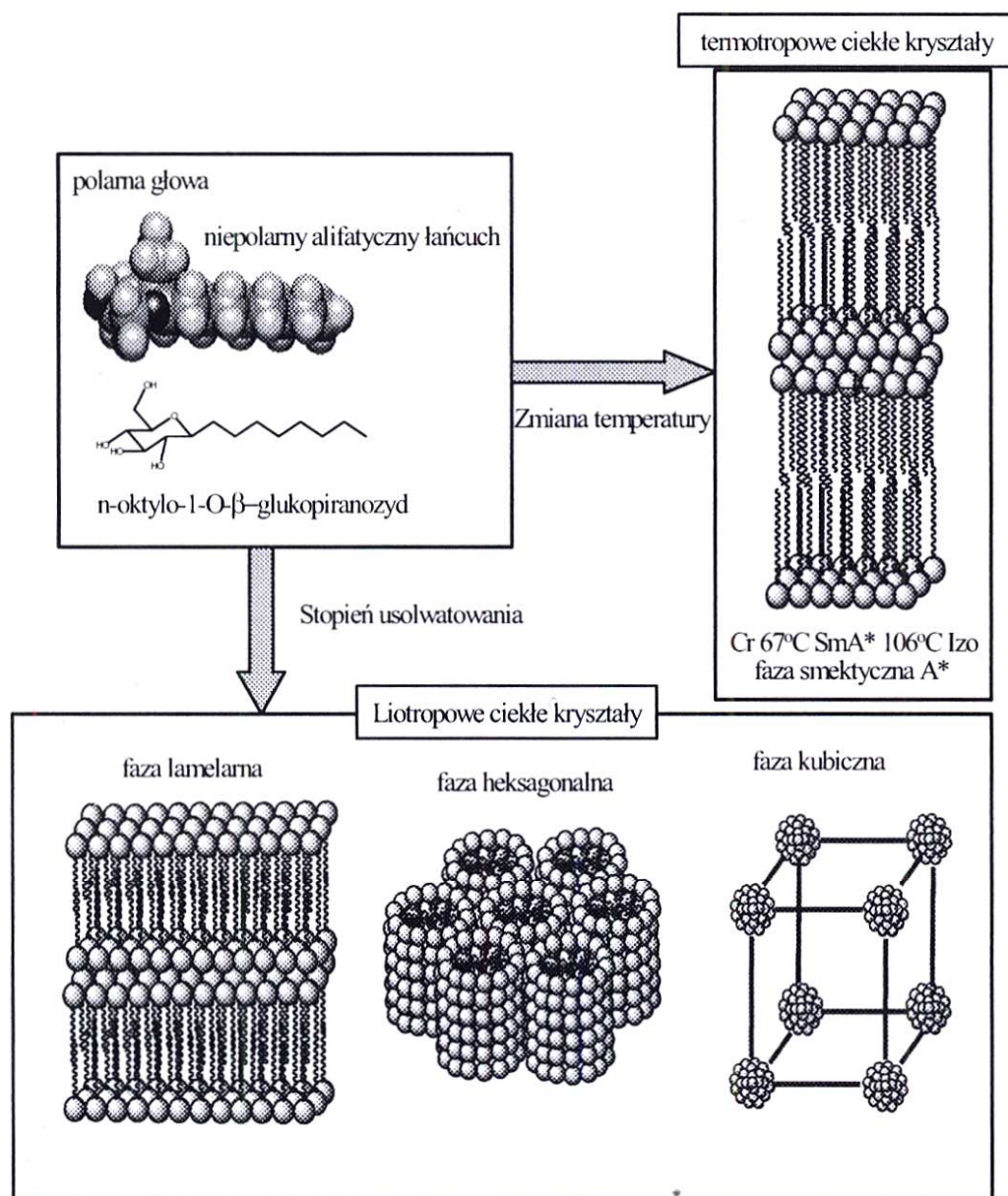


Rys. 2. Chromoniczne fazy N i M będące liotropowymi analogami termotropowych faz dyskotycznych według [7]

to pokazano na rysunku 1 w postaci diagramu fazowego. Ciekłokrystaliczność obserwowana w mikroskopie polaryzacyjnym występuje w stężonych roztworach buforowych w podwyższonych temperaturach. Według Lydona [7], który podsumowuje naszą wiedzę o DNA, ten biopolimer może tworzyć, w zależności od stężeń i rodzaju helisy (typ A i B, które różnią się liczbą par zasad w jednym skręcie) chromoniczne mezofazy N i M pokazane na rysunku 2, które są liotropowymi analogami termotropowych faz dyskotycznych. W bardziej rozcieńczonych fazach N kolumny są rozmieszczone jak w nematykach, natomiast w bardziej stężonych fazach M kolumny tworzą sieć heksagonalną.

Ciekłokrystaliczność glikolipidów i surfaktantów

Jak to przedstawia w sposób fascynujący Goodby [8] występujące w membranach biologicznych różne składniki wykazują bogaty polimorfizm. Jedno-

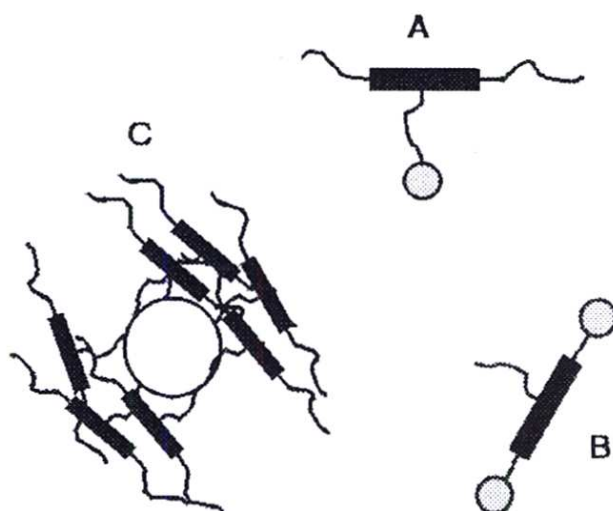


Rys. 3. Ilustracja amfitropowych właściwości oktylo-1-O- β -D-glukopiranozydu, według [8]

cześnie zwraca uwagę na znaczenie ciekłokrystaliczności w żywych organizmach. Jak cytuje za Dervichianem [9] „Ciekłe kryształy zajmują miejsce między izotropowymi cieczami i silnie zorganizowanym ciałem stałym, a życie zajmuje miejsce między kompletnym chaosem, które jest śmiercią i kompletną sztywnością, która znów jest śmiercią”. Składniki membran, wśród nich glikolipidy, mogą tworzyć zarówno termotropowe jak również liotropowe ciekłe kryształy. Tutaj przytoczymy jeden reprezentatywny i bardzo pouczający przykład ciekłokrystalicznych właściwości n-oktylo-1-O- β -D-glukopiranozydu, którego amfitropowość pokazana jest na rysunku 3. Jak widać związek ten tworzy fazę smektyczną A* w zakresie temperatur 67 – 106 °C, a jako solwat zawierający różne ilości rozpuszczalnika może tworzyć fazę lamelarną, heksagonalną czy też kubiczną.

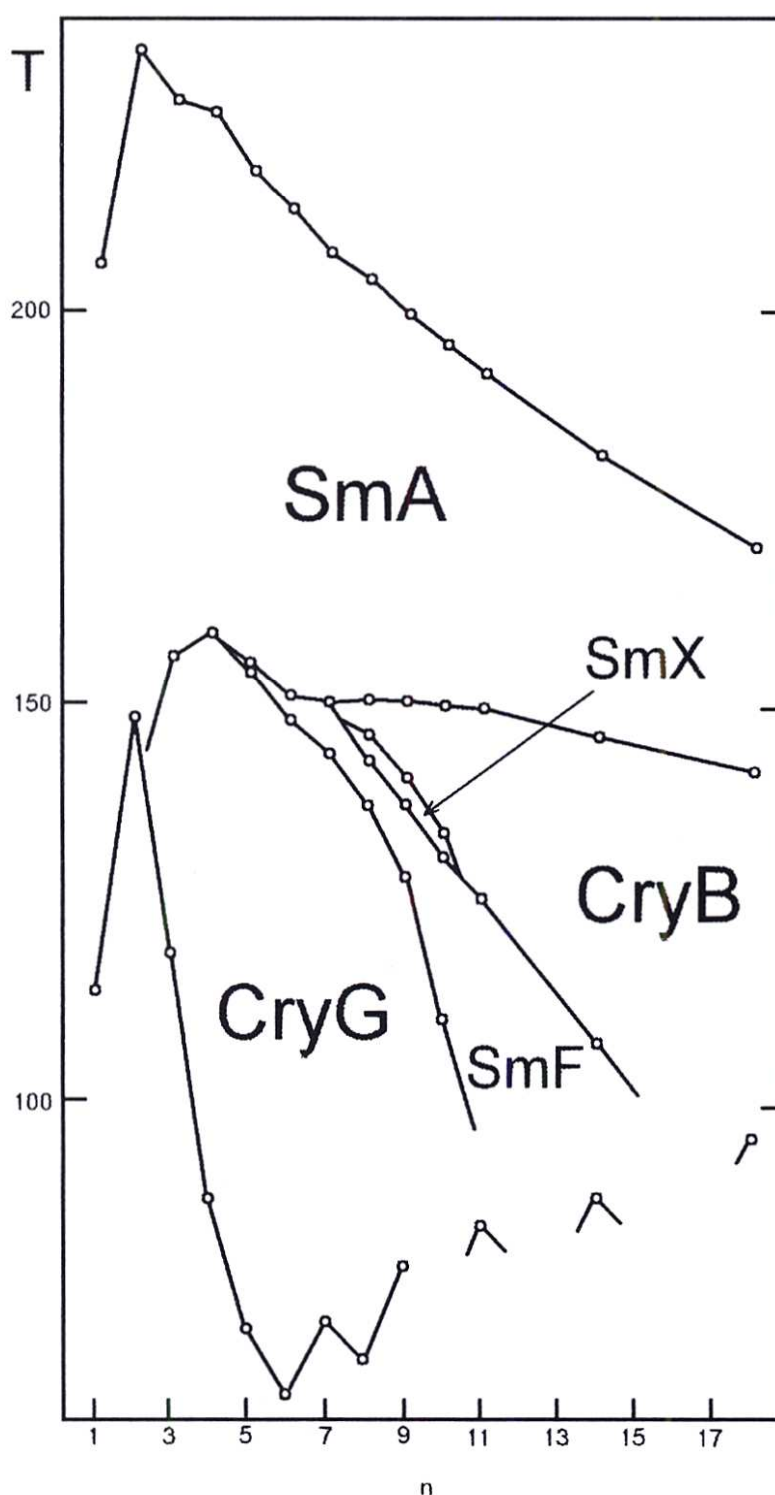
Niekonwencjonalne mezofazy

Potocznie zakłada się, że stan ciekłokrystaliczny tworzy się w związkach zbudowanych ze sztywnych fragmentów i giętkich grup bocznych lub tak jak w kładach biologicznych z fragmentu silnie polarnego, hydrofilowego zdolnego do asocjacji i długiego, giętkiego fragmentu lipofilowego. Okazały się one, jak opisuje Tschierske [10], przebogie w możliwości niekonwencjonalnej morfolo-



Rys. 4. Modele charakteryzujące supramolekularne układy zdolne do tworzenia niekonwencjonalnych mezofaz, wg [10]

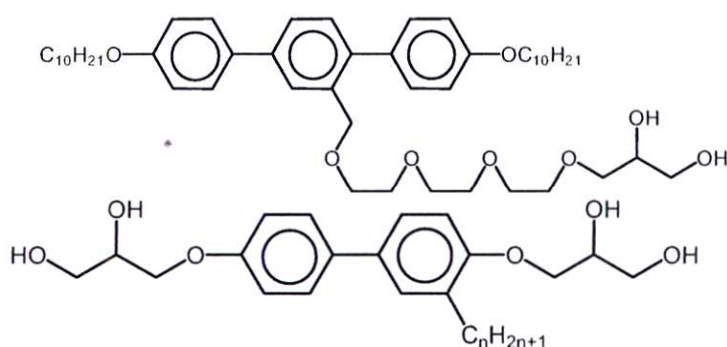
gii w przypadku bardziej rozbudowanych supramolekularnych struktur, takich jak przedstawione schematycznie na rysunku 4. We wszystkich przypadkach mamy sztywne fragmenty, ale ponadto molekuly zawierają grupy boczne zdolne do dodatkowych oddziaływań, przede wszystkim poprzez wiązanie wodorowe. Przykłady molekuł typu A i B pokazane są na schemacie 2. W przypadku



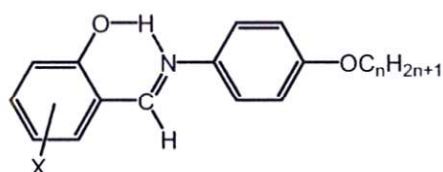
Rys. 5. Wpływ długości łańcucha alkilowego na sytuację fazową enamin, wg [15]

konstrukcji A molekula prócz końcowych grup giętkich, zawiera grupę boczną zdolną do asocjacji. W przypadku konstrukcji B mamy dwie grupy końcowe zdolne do asocjacji i jedną grupę boczną alkilową. Konstrukcja C odnosi się do supramolekularnych układów dendrymerowych, kiedy sztywne fragmenty doczepione są do wspólnego jądra (np. oligosilaksanowego). Można powiedzieć, że w konstrukcjach A, B, C powstające mezofazy są wynikiem konkurencyjnych oddziaływań organizujących sztywne fragmenty i segregacji łańcuchów bocznych.

Schemat 2.



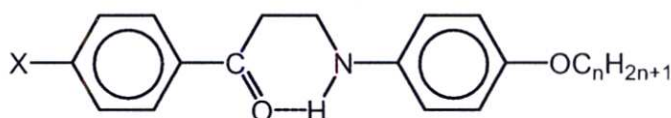
Układy z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym



W niniejszym opracowaniu pragniemy wyróżnić następujące związki:

- 1) zasady Schiffa z mostkiem $O-H\cdots N$, które opisane są w [11-12],
- 2) enaminoketony z mostkiem $O-H\cdots N$. Diagram fazowy dla jednego z przedstawicieli takiej pochodnej, a mianowicie z $X=CF_3O$ przedstawiony jest na rysunku 5. Natura faz SmF a zwłaszcza SmX nie zostały jeszcze dokładnie poznane [13].

Warto też wspomnieć w tym miejscu, że ostatnio doniesiono o antyferroelektrycznym uporządkowaniu w dwu związkach z grupy zasad Schiffa niechiralnych, również wbudowanych w sieć polimerową [14].

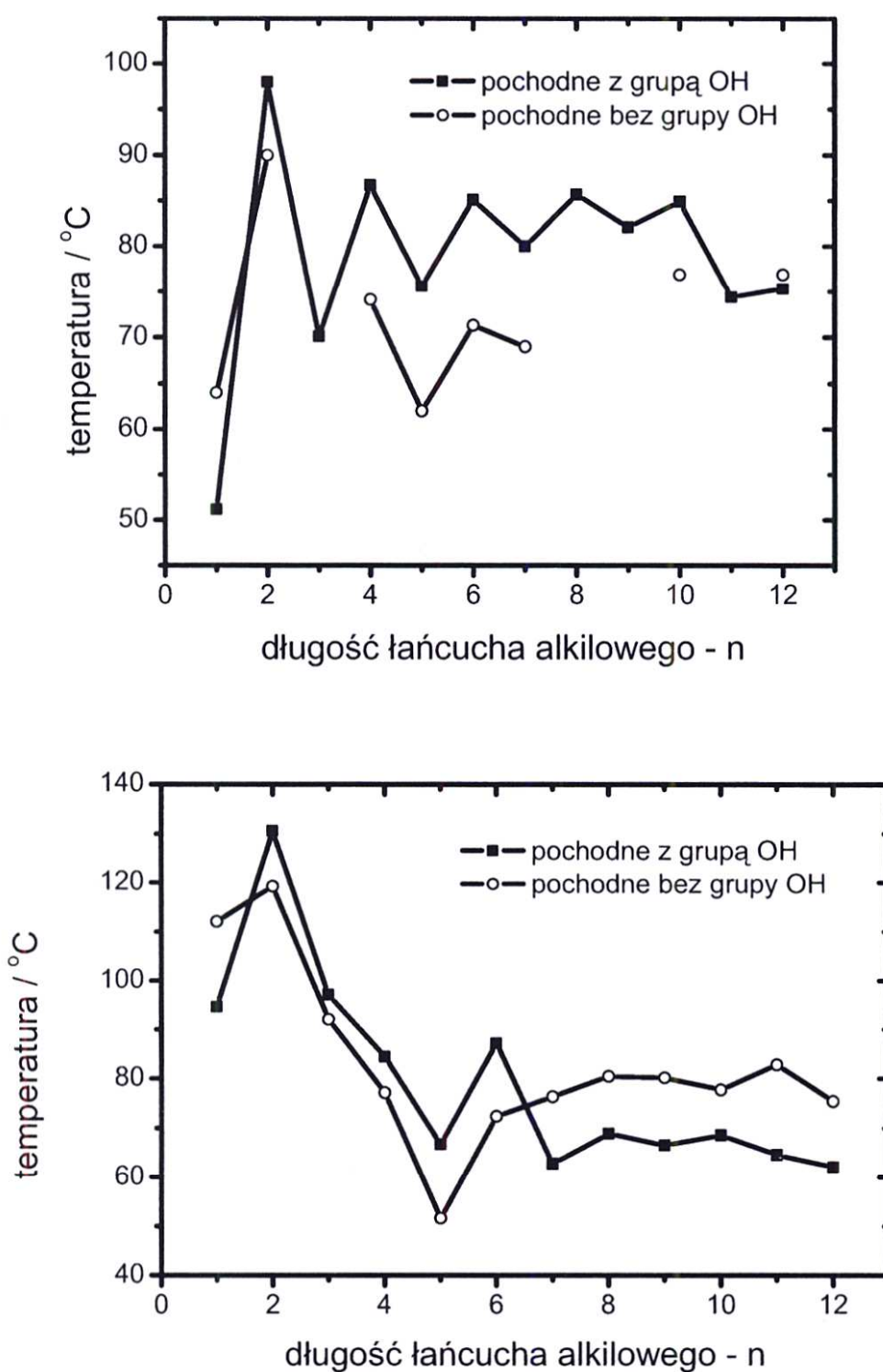


- 3) 2-hydroksypochodne azobenzenów, które należą do najstarszych i dobrze znanych konstrukcji, które będą głównym tematem niniejszego opracowania.

2-Hydroksyazobenzeny

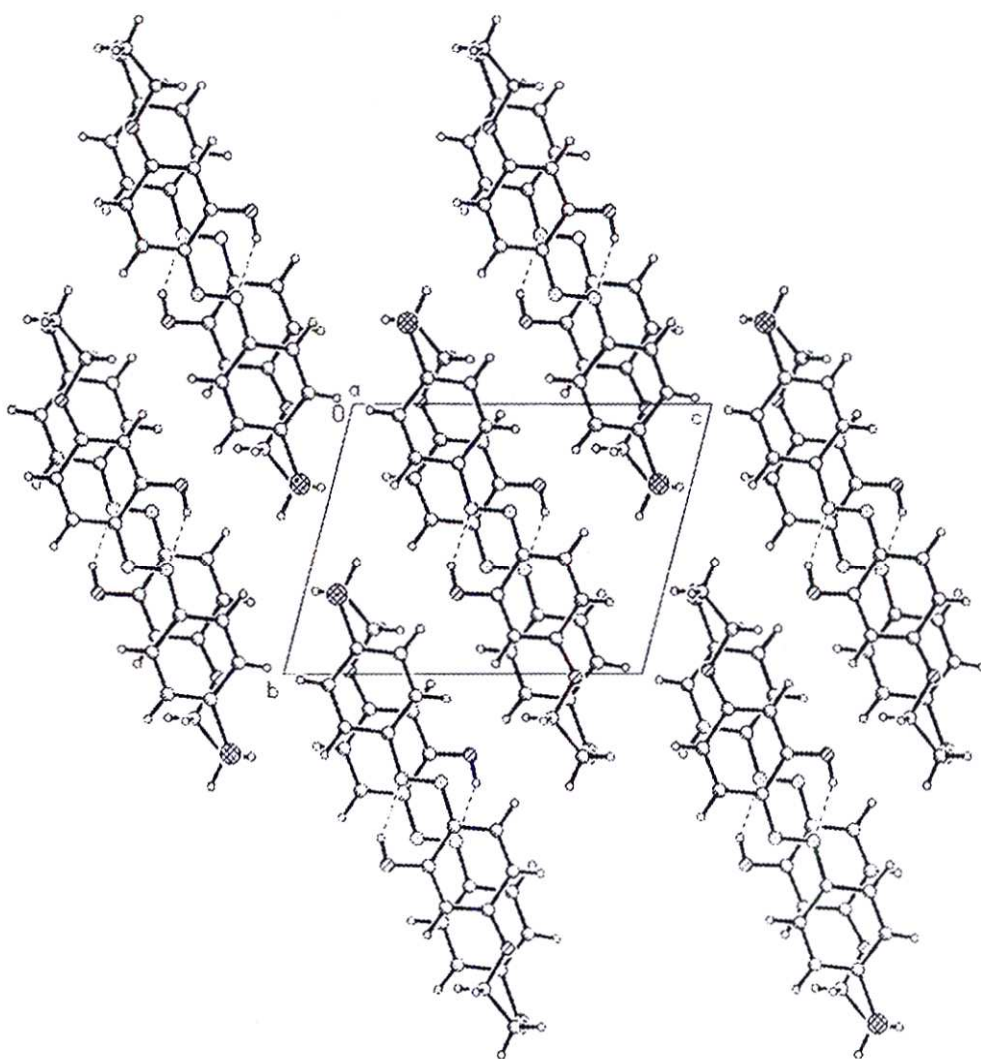
Badania nad tą grupą związków z punktu widzenia zarówno właściwości ciekłokrystalicznych jak i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych $O-H\cdots N$ oraz ich wpływu na oddziaływania były opublikowane w szeregu pracach [15-19]. Wpływ dodatkowych mostków $O-H\cdots N$ na właściwości odbija się w różny sposób. Tutaj chcielibyśmy przedstawić dla przykładu, sytuację w 4-chloro i 4-metylo-2'-hydroksy-4'-alkiloksyazobenzenach. W przypadku 4-metylopochodnych sytuacja jest bardzo prosta, podobnie jak w azobenzenach bez grupy OH, występuje tylko faza nematyczna. Na rysunku 6 przedstawiliśmy diagram fazowy krystalizacji i izotropizacji dla związków

z grupą OH i bez tej grupy. Wyraźnie widać, że dla $n > 6$ poszerza się zakres egzystencji fazy nematicznej o ponad 10 °C. W przypadku 4-chloropochodnych sytuacja jest nieco bardziej skomplikowana, pojawia się mianowicie faza smektyczna A.



Rys. 6. Temperatury przejścia do fazy izotropowej i fazy stałej w zależności od długości łańcucha alkilowego dla 4-metylo-2'-hydroksy-4'-alkiloksyazobenzenów, według [15]

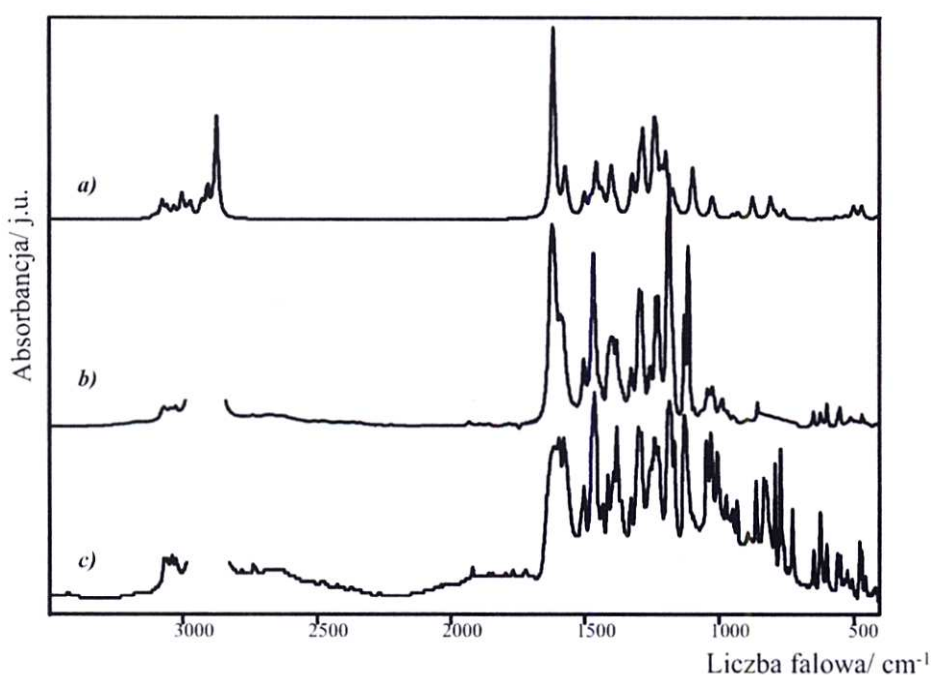
W szeregu pracach podjęliśmy zagadnienia natury wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego i jego wpływu na oddziaływania. Niektóre związki można było otrzymać w formie monokrystalicznej i wyznaczyć ich strukturę. Na rysunku 7 przedstawiliśmy upakowanie molekuł 4-chloro-2'-hydroksy-4'-etoksyzobenzenu. W upakowaniu tym można wyróżnić centrosymetryczne dimery, w których grupy OH jednej molekuly rozmieszczone są ponad atomem azotu drugiej molekuly w sposób przypominający rozwidlone wiązania wodorowe. Dochodzi do pewnego sprzężenia między sąsiednimi molekułami, co jak zobaczymy odzwierciedla się w widmach IR. Obliczenia teoretyczne DFT są w pełnej zgodności z doświadczeniem [16] potwierdzając dokładnie strukturę dimeru i jego stabilność.



Rys. 7. Upakowanie molekuł 4-chloro-2'-hydroksy-4'-etoksyzobenzenu w sieci krystalicznej, według [16]

Aczkolwiek nie można porównywać bezpośrednio upakowania w sieci krystalicznej i uporządkowania w mezofazie, to wydaje się, że oddziaływanie wyrażone w dimerach może mieć pewien wpływ na zachowanie się w fazie ciekłokrystalicznej. Przeprowadzono szczegółowe badania spektroskopowe IR

2'-hydroksyazobenzenów [17]. Dla ilustracji na rysunku 8 porównano widma eksperymentalne 2,6-dimetylo-2'-hydroksy-4'-oktyloksyazobenzenu zmierzone w CCl_4 i czystego związku w cienkiej warstwie i dla porównania widmo obliczone. Pasma drgań $\nu(\text{OH})$ jest ledwie widoczne w CCl_4 przy około 2700 cm^{-1} potwierdzające zachowanie się tzw. resonance assisted hydrogen bonds (RAHB). Odzwierciedla ono sprzężenie elektronów π poprzez wiązanie wodorowe. Drganie protonowe jest sprzężone w takich przypadkach z ruchem elektronów i moment przejścia dla drgań rozciągających $\nu(\text{OH})$ jest znacznie obniżony. Zauważmy, że wiązanie wodorowe w analizowanym przypadku jest stosunkowo bardzo silne, jeżeli wziąć pod uwagę położenie pasma $\nu(\text{OH})$.



Rys. 8. Widmo IR 2,6-dimetylo-2'-hydroksy-4'-oktyloksy-azobenzenu: a) obliczone, b) zmierzone dla czystego związku w cienkiej warstwie, c) zmierzone w CCl_4 , według [17]

W czystym związku obserwujemy spektakularną zmianę w zachowaniu się, a mianowicie powstawanie kontinuum absorpcji, zwłaszcza w obszarze poniżej 2000 cm^{-1} (aż do 500 cm^{-1}). Deuterowanie związku prowadzi do zaniku kontinuum.

Obserwowany obraz związany jest niewątpliwie ze sprzężeniem wiązań wodorowych między sąsiednimi molekułami, które modyfikuje potencjał dla ruchu protonu, niezależnie od efektów związanych z relaksacją wzbudzonych poziomów oscylacyjnych. Obraz, jaki prezentuje rysunek 8, implikuje, że mamy do czynienia z symetryzacją potencjału z podwójnym minimum i obniżeniem bariery. Kontinua w podczerwieni, jak wykazały liczne badania [20-21], należy przypisać istnieniu potencjału z podwójnym minimum.

Przy okazji chcielibyśmy poruszyć interesującą kwestię zachowania się badanych związków ciekłokrystalicznych w cienkich warstwach, takich które zwykle stosuje się w pomiarach IR. Otóż molekuły związków ciekłokrystalicz-

nych mają na ogół tendencję do orientacji prostopadłej do ścian kuwety. Konsekwencją tego, jak pokazano [18], są istotne zmiany w intensywności poszczególnych pasm, które określone są momentami przejść, a których wektory zorientowane są w określony sposób w stosunku do osi molekuly. Na przykładzie 4-chloro-2'-hydroksy-4'-pentyloksyazobenzenu pokazano istotne różnice w intensywnościach dla czystego związku i roztworu CCl_4 w zależności od obszaru częstości przypisanych drganiom w płaszczyźnie i poza płaszczyzną. Nie ulega wątpliwości, że mamy do czynienia z uprzywilejowaniem orientacji prostopadłej w fazie stałej i ciekłokrystalicznej. Efekt ten może być wykorzystany do analizy sytuacji fazowej przy zastosowaniu dwuwymiarowej spektroskopii IR.

Literatura

1. Paleos C.M., Tsiourvas D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1696 (1995).
2. Paleos C.M., Tsiourvas D., *Liq. Cryst.* **28**, 1127 (2001).
3. Kato T., w *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B, Ch.XVII, pp. 969, Eds. Demus D., Goodby J.W., Gray G.W., Spiess H.W., Vill V., (VCH-Wiley 1998).
4. Bernhardt H., Weissflog W., Kresse H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 874 (1996).
5. Torgova S.I., Strigazzi A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **336**, 229 (1999).
6. Rill R.L., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **83**, 342 (1986).
7. Lydon J.E., *Liq. Cryst. Today* **12**, 1 (2003).
8. Goodby J.W., *Liq. Cryst.* **24**, 25 (1998).
9. Dervichian D.G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **40**, 733 (1977).
10. Tschierske C., *Curr. Opinion Coll. Interf. Sci.* **7**, 69 (2003).
11. V. Vill, *Liq. Cryst 4.4 Data Base*, Fujitsu, 2004.
12. D. Demus, *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2. Eds. D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess, V. Vill, Wiley, VCH, 1998.
13. Krówczyński A., Szydłowska J., Górecka E., Pyżuk W., *Proc. SPIE.* **2372**, 253 (1994).
14. Sotyo Bustamate E.A., Yablonsky S.V., Ostrovskii B.Y., Beresnev L.A., Blinov L.M., Haase W., Garay L., *III Workshop iberoamericano de fluides complejos y sus alikaciones* (Pucon, Chile, 1967) abstr. p. 22.
15. Pająk J., Galewski Z., Rospenk M., Sobczyk L., *Liq. Cryst.* **28**, 1003 (2001).
16. Pająk J., Rospenk M., Ramaetters R., Maes G., Głowiak T., Sobczyk L., *Chem. Phys.* **288**, 89 (2002).
17. Pająk J., Rospenk M., Sobczyk L., *Spectrochim. Acta* **A59**, 2131 (2003).
18. Pająk J., Rospenk M., Galewski Z., Sobczyk L., *J. Mol. Liq.* **105**, 53 (2003).
19. Pająk J., Rospenk M., Galewski Z., Sobczyk L., *J. Mol. Struct.* **700**, 191 (2004).
20. Zundel G., *Adv. Chem. Phys.* **111**, 1 (2000).
21. Sobczyk L., *Mol. Phys. Rep.* **14**, 19 (1996).