

P14

**Tomasz HALAMUS, Aleksandra JOACHIMIAK  
i Piotr WOJCIECHOWSKI**

*Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

## **Struktura wody w liotropowych fazach ciekłokrystalicznych związku celulozy**

### **Streszczenie**

Cząsteczki wody wykazują zdolność tworzenia sieci trójwymiarowej zbudowanej z udziałem wiązań wodorowych. Naturalną tego konsekwencją są osobliwe właściwości wody w stanie ciekłym. Spektroskopię Ramana wykorzystano jako metodę analizy zmian mikrostruktury wody w izotropowych i liotropowych fazach ciekłokrystalicznych (LLC) (2-hydroksypropylo)celulozy (HPC) w wodzie.

Istotny aspekt badań stanowiło wykazanie wpływu organizacji ciekłokrystalicznej (2-hydroksypropylo)celulozy na strukturę wody w liotropowych fazach ciekłokrystalicznych. W świetle dostępnej literatury nie wykonywano dotąd badań struktury wody w układach z ciekłokrystaliczną organizacją składnika wielkocząsteczkowego w przeciwieństwie do hydrofilowych oraz izotropowych sieci wielkocząsteczkowych. Wodne roztwory HPC powyżej stężenia krytycznego  $\phi = 43\%$  wag wykazują organizację molekularną, tworząc ciekłokrystaliczną fazę liotropową. Zaobserwowano skokową zmianę struktury wody towarzyszącą przejściu z fazy izotropowej do fazy ciekłokrystalicznej w miarę wzrostu stężenia HPC w roztworach wodnych.

Nieoczekiwany wynik stanowiło ujawnienie synergicznego oddziaływania jonów wapnia na strukturę wody w wodnych roztworach HPC zawierających jony wapnia.

### **Wstęp**

Woda stanowi szeroko rozpowszechniony związek chemiczny o istotnym znaczeniu dla przebiegu szeregu procesów, w tym również życiowych. Cząsteczki wody wykazują zdolność tworzenia sieci trójwymiarowej zbudowanej z udziałem wiązań wodorowych. W jej strukturze znajdują się agregaty z niewielkim udziałem cząsteczek wody niezwiązanych wiązaniami wodorowymi. Stąd struktura wody jest bardziej zbliżona do żelu aniżeli typowej cieczy [1, 2, 3]. Woda ma strukturę dynamiczną, cząsteczki szybko zmieniają swoje położenie. W celu analizy mikrostruktury wody najczęściej stosowana jest technika spektroskopii Ramana. Wynika to z faktu, że okres drgań wzbudzającej fali elektromagnetycznej jest znacznie krótszy w stosunku do czasu relaksacji wiązania wodorowego [1a].



Wpływ związków nisko jak również wielkocząsteczkowych na trójwymiarową sieć wody jest powszechnie znany i przejawia się zmianą jej właściwości makroskopowych. Wpływ substancji rozpuszczonych na mikrostrukturę wody jest wynikiem subtelnych oddziaływań pomiędzy wodą i substancją rozpuszczoną [1]. Mniej zbadaną dziedziną jest stan wody w układach zorganizowanych pod względem molekularnym. W materii ożywionej znajdujemy liczne tego przykłady.

Celem badań jest analiza mikrostruktury wody w izotropowych i liotropowych fazach ciekłokrystalicznych metodą spektroskopii Ramana. Obiektem badań są wodne roztwory (2-hydroksypropylo)celulozy (HPC), tworzące cholesterolowe liotropowe fazy ciekłokrystaliczne powyżej stężenia krytycznego  $\phi = 43$  %wag. HPC w wodzie [2]. Ponadto dokonano ocenę wpływu jonów wapnia na mikrostrukturę wody. Jony wapnia wygaszają barwy interferencyjne HPC faz ciekłokrystalicznych, tj. wywołują zmianę skoku helikoidy cholesterolowej HPC [4]. W literaturze jony wapnia są uważane jako substancje nieznacznie strukturotwórcze [1b].

## Metoda

Widma Ramana wykonano przy użyciu spektrometru ramanowskiego firmy Yobin Ivon T6400, lasera argonowego 514,5 nm (400 mW) w temperaturze 295 K. Wykorzystano znane dotąd metody analizy drgań rozciągających grup OH cząsteczek wody w zakresie 2800 – 3800 cm<sup>-1</sup> [1] tj.

a) metodę polaryzacyjną

oraz

b) metodę polegającą na ocenie stosunku intensywności integralnych pasm: 3400 cm<sup>-1</sup> oraz 3200 cm<sup>-1</sup> cząsteczek wody.

Podstawą metody polaryzacyjnej jest obecność silnie spolaryzowanego pasma wody przy częstotliwości 3200 cm<sup>-1</sup>. Jest ono przypisane kolektywnemu w fazie drganiu rozciągającemu grupy OH, cząsteczek wody, silnie związanych wiązaniami wodorowymi. Mikrostrukturę wody ocenia się na podstawie wartości znormalizowanej intensywności integralnej kolektywnego pasma wody (z ang. collective band) (C) [1a], zdefiniowanej równaniem:

$$C = \int I_c(\omega) d\omega / \int I_{vv}(\omega) d(\omega) \quad I_c(\omega) = I_{vv}(\omega) - a \times I_{vh}(\omega)$$

gdzie:  $a^{-1}$  — stopień depolaryzacji drgania rozciągającego OH cząsteczek wody powyżej 3500 cm<sup>-1</sup>,  $I_{vv}$ ,  $I_{vh}$  — odpowiednio, intensywność pasma ramanowskiego w położeniach: równoległym, prostopadłym.

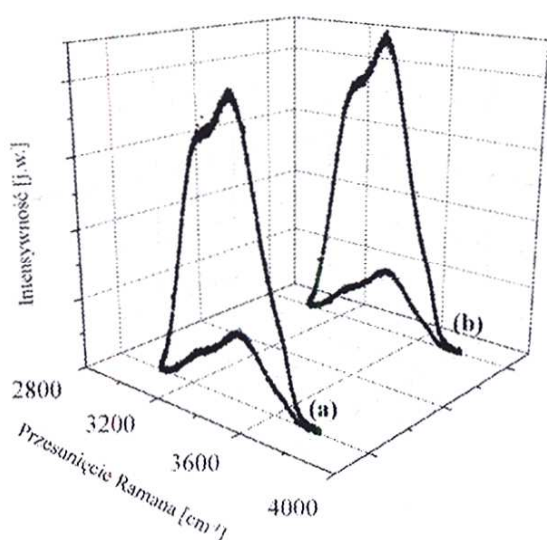
Podstawą drugiej metody oceny zmian struktury wody, jest określenie wartości stosunku intensywności integralnych  $I_{3400}/I_{3200}$ . Kontur drań rozciągających grup OH cząsteczek wody w zakresie 2800 – 3800 cm<sup>-1</sup> składa się z czterech



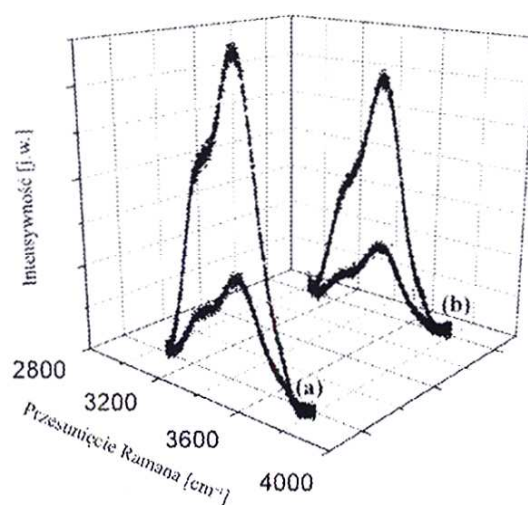
wzajemnie nakładających się pasm  $3247\text{ cm}^{-1}$ ,  $3435\text{ cm}^{-1}$ ,  $3535\text{ cm}^{-1}$  i  $3628\text{ cm}^{-1}$  [1a]. Podstawą analizy są wyniki dekonwolucji drgań rozciągających grupy OH widma ramanowskiego na cztery w/w składowe. Stosunek intensywności integralnych dwu najintensywniejszych pasm  $I_{3400}/I_{3200}$  odzwierciedla orientacyjne uporządkowanie molekuł wody [1]. Zatem może on być miarą zmian mikrostruktury wody w wodnych roztworach HPC. Stosunek intensywności integralnych  $I_{3400}/I_{3200}$  dla czystej wody wynosi 0,87 [1b]. Niszczące strukturę wody substancje, powodują zwiększenie wartości stosunku intensywności integralnych  $I_{3400}/I_{3200}$ .

## Wyniki i dyskusja

Polaryzacyjne widma ramanowskie drgania rozciągającego grup OH wody w izotropowym wodnym roztworze HPC, z udziałem lub bez udziału jonów wapnia, są podobne (rys. 1.). Ponadto kontur pasma ramanowskiego wody w wodnych izotropowych roztworach HPC jest zbliżony do konturu pasma wody ciekłej [1b].



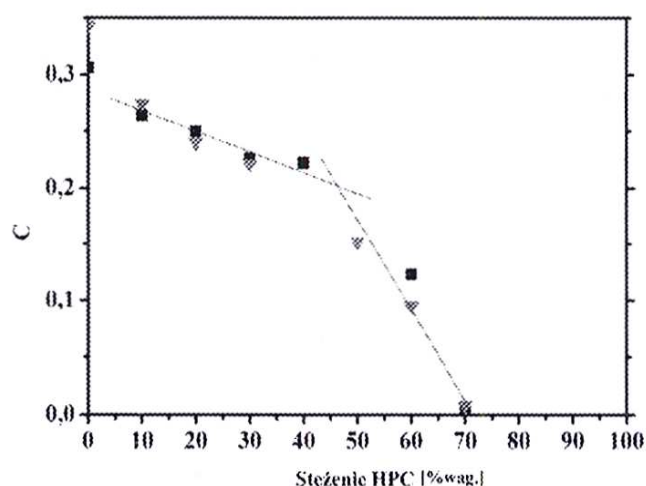
**Rys. 1.** Polaryzacyjne widmo Ramana drgań rozciągających grup OH cząsteczek wody w izotropowej fazie HPC (10% wag HPC) (a) w wodzie. (b) wodnym roztworze  $\text{Ca}^{2+}$  ( $c = 0,22$ )



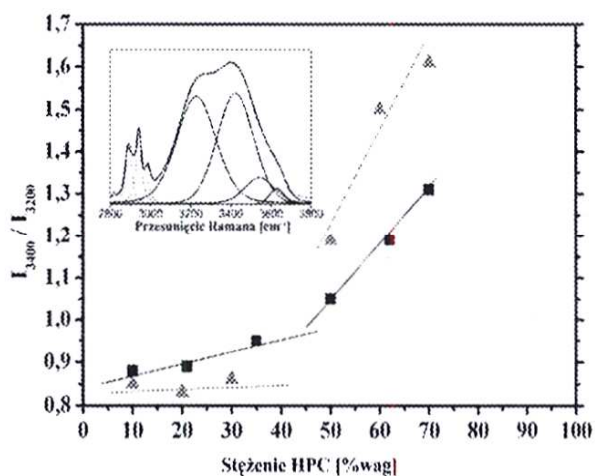
**Rys. 2.** Polaryzacyjne widmo Ramana drgań rozciągających grupy OH cząsteczek wody w ciekłokrystalicznej fazie HPC (60% wag. HPC) (a) w wodzie (b) wodnym roztworze  $\text{Ca}^{2+}$  ( $c = 0,22\text{M}$ )

W obecności fazy ciekłokrystalicznej HPC pasmo wody przy częstotliwości  $3200\text{ cm}^{-1}$  jest silnie wygaszone w porównaniu do pasma  $3400\text{ cm}^{-1}$  (rys. 2). Jony wapnia w roztworze wodnym bez udziału HPC, nie wywołują znacznych zmian w strukturze wody [1]. Natomiast wprowadzone do ciekłokrystalicznego roztworu wodnego HPC, pogłębiają zmiany struktury wody na poziomie znacznie wyższym niż wynikałoby to z udziału poszczególnych składników tj. HPC oraz  $\text{Ca}^{2+}$ .





**Rys. 3.** Zależność znormalizowanej intensywności integralnej kolektywnego pasma wody ( $C$ ) w funkcji stężenia HPC w: (■) wodzie (▼) wodnym roztworze octanu wapnia o stężeniu 0,22M



**Rys. 4.** Zależność stosunku intensywności integralnych  $I_{3400}/I_{3200}$  w funkcji stężenia HPC w: (■) wodzie (▲) wodnym roztworze octanu wapnia o stężeniu 0,22M. Wstawka: dekonwolucja pasma drgań rozciągających O-H wody w zakresie 2800 – 3800  $\text{cm}^{-1}$  dla roztworu 20% wag. HPC w  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}$  0,22M

Wyniki analizy stosunku intensywności integralnych  $I_{3400}/I_{3200}$  oraz znormalizowanej intensywności integralnej kolektywnego pasma wody ( $C$ ) od stężenia HPC wyraźnie wskazują na odmienny wpływ fazy ciekłokrystalicznej HPC na mikrostrukturę wody, w porównaniu do fazy izotropowej (rys. 3, 4).

Efekt wpływu jonów wapnia na mikrostrukturę wody w fazie ciekłokrystalicznej HPC ujawnia się jedynie w analizie stosunku intensywności integralnych  $I_{3400}/I_{3200}$ . Analiza stosunku intensywności integralnych kolektywnego pasma wody ( $C$ ) od stężenia HPC nie upoważnia nas do stwierdzenia wpływu jonów wapnia. Wynika to prawdopodobnie z dużej wartości błędu oceny stopnia depolaryzacji w zakresie 2800 – 3800  $\text{cm}^{-1}$  wyznaczonego na podstawie analizy pasma 3500  $\text{cm}^{-1}$  i skomplikowanej procedury normalizacji.

## Wnioski

Analiza ramanowska mikrostruktury wody w izotropowych oraz ciekłokrystalicznych roztworach HPC wykazała:

- Odmienny wpływ fazy ciekłokrystalicznej HPC na mikrostrukturę wody w porównaniu do fazy izotropowej, w wodnych roztworach (2-hydroksypropylo)celulozy.
- Synergiczny wpływ oddziaływania jonów wapnia oraz HPC na mikrostrukturę wody w ciekłokrystalicznych wodnych roztworach HPC zawierających jony wapnia.

- Analiza stosunku intensywności integralnych  $I_{3400}/I_{3200}$  wydaje się dużo czulszą metodą oceny wpływu czynników zewnętrznych na mikrostrukturę wody aniżeli ocena parametru C. Potwierdzają to wyniki analizy wpływu jonów  $\text{Ca}^{2+}$ .

## Literatura

- [1] (a) Maeda Y., Ide M., Kitano H., *J. Mol. Liq.*, , 80, 149 (1999).  
(b) Luu D.V., Cambon L., Mathlouthi M., *J. Mol. Struct.*, 237, 411, (1990).  
(c) Branca C., Magaz-u S., Migliardo F., Migliardo P., *Physica A* 304 314, (2002).  
(d) Chumaevskii N.A., Rodnikowa M.N., *Journal of Molecular Liquids* 106/2–3 167 (2003).  
[2] Green J. L., Lacey A.R., Sceats M.G., *J. Mol. Chem*, 90, 3958, (1986).  
[3] Dore J.C., Sufi M.A., Bellissent-Funel M.C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 1599, (2000).  
[4] Wynik niepublikowany.

Badania wykonano w ramach projektu KBN 4 T09B 052 22.