

Niezwyczajny stan skupienia

Substancje na granicy

ROMAN LUBORADZKI

Instytut Chemii Fizycznej, Warszawa
Polska Akademia Nauk
romek@ichf.edu.pl

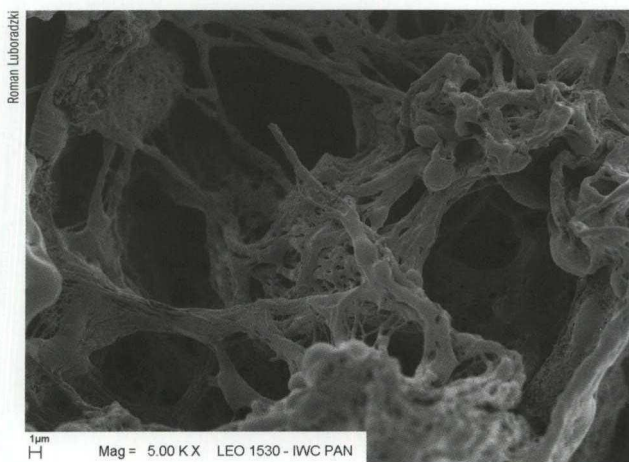
W szkole uczymy się o trzech stanach skupienia: gazowym, ciekłym i stałym. Tymczasem nawet pobieżna obserwacja przekonuje, że nic nie jest tak proste, jak się wydaje (a dotyczy to chyba nie tylko kwestii naukowych) i istnieje coś pomiędzy cieczą a kryształem. „Ciekłe kryształy” już z nazwy sytuują się właśnie „pomiędzy”

Pojęciem określającym inny rodzaj takich układów, choć definicje są w takich przypadkach nieostre jest pojęcie żelu.

Żel, jaki jest...

Pierwszym problemem, jaki napotykamy, badając żele, jest kwestia definicji. Co prawda problem ten można by raz na zawsze rozwiązać, cytując początek pracy profesora Bena Ferringi opublikowanej w roku 2000 w jednym z najlepszych czasopism chemicznych „Angewante Chemie”: „Everyone knows what the gel is...”, jednak byłoby to chowanie głowy w piasek. Tak więc żel jest układem przynajmniej dwuskładnikowym, w którym każdy

ze składników tworzy oddzielną ciągłą fazę rozciągającą się w całej objętości żelu. Jeden ze składników zwany czynnikiem żelującym buduje sztywną rozgałęzioną porowatą sieć rozprzestrzeniającą się w cieczy stanowiącej drugi ze składników żelu i zdolną do jej unieruchomienia. Z chemicznego punktu widzenia żele mogą być tworzone przez bardzo różne systemy. Fazę ciekłą stanowi często woda (akważele), może to być też alkohol lub inne rozpuszczalniki organiczne. Faza ta może zostać usunięta w procesie suszenia żelu, prowadząc do powstania kserożeli (aerożeli). Zasadniczy podział żeli związany jest z rodzajem oddziaływań odpowiedzialnych za tworzenie sztywnej sieci, a więc z rodzajem czynnika żelującego. Wyróżnia się żele chemiczne, w których w procesie powstawania żelu cząsteczki czynnika żelującego tworzą między sobą wiązania kowalencyjne, oraz żele fizyczne, w których cząsteczki czynnika żelującego związane są znacznie słabszymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Do żeli chemicznych zalicza się m.in. usieciowane (*cross-linked*) polimery, żele krzemionkowe, żele oparte na tlenkach metali. Powstawanie żeli chemicznych jest procesem nieodwracalnym. Żele fizyczne mogą być tworzone przez bardzo różne substancje; zarówno przez duże cząsteczki białek, jak i kilkunastoatomowe cząsteczki cukrów. Oddziaływania międzycząsteczkowe zależą od rodzaju czynnika żelującego, mogą to być wiązania wodorowe, oddziaływania π - π , efekty solwofobowe i inne, są one jednak na tyle słabe, że tworzenie żeli fizycznych



Tu i na następnym zdjęciach: obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiające kserożele (żele po usunięciu rozpuszczalnika)



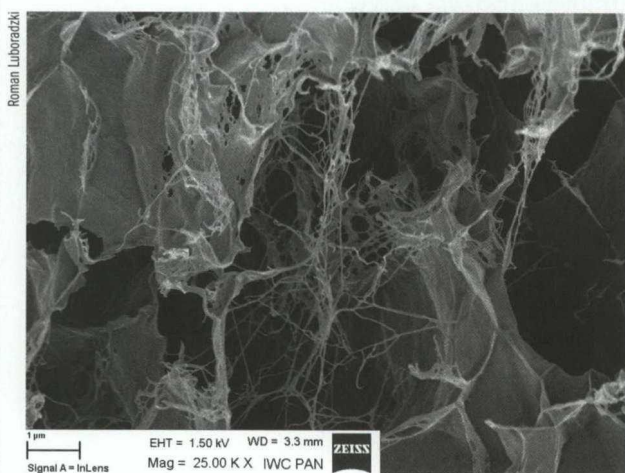
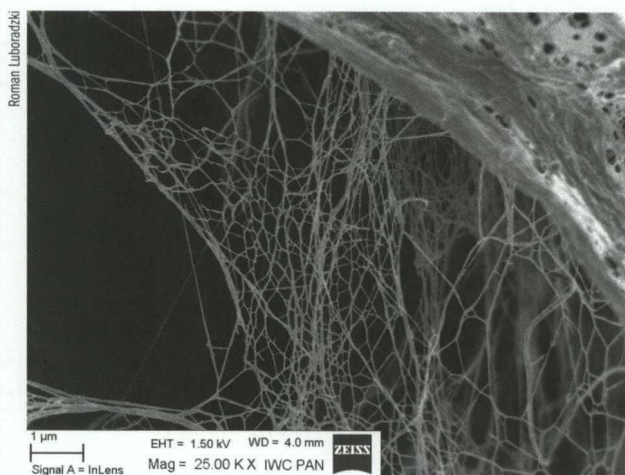
Szczególnie interesujące są żele fizyczne, czyli takie, w których małe albo bardzo małe cząsteczki jakiejś substancji potrafią unieruchomić całkiem spore ilości rozpuszczalnika

jest procesem odwracalnym. Przejście odwrotne, żelu w zol, odbywa się najczęściej poprzez umiarkowane podwyższenie temperatury. W skali makroskopowej żele charakteryzują się specyficznymi właściwościami mechanicznymi (elastycznością), optycznymi, przewodnictwem dźwięku itp. Jednak różnorodność substancji tworzących żele i oddziaływań odpowiedzialnych za ich powstanie powoduje, że granica między żelem a innymi układami klasyfikowanymi jako miękka materia (płyny złożone) często nie jest jednoznaczna.

Niezwykłe struktury

Jak małe mogą być molekuly czynnika żelującego? Te naprawdę małe zawierać mogą zaledwie kilkanaście atomów. To oznacza, że trzeba sobie zadać pytanie, które pojawia się zresztą nie tylko w związku z powstawaniem żeli, ale w zasadzie jest jednym z podstawowych problemów chemii: Jak to się dzieje, że niewielkie cząsteczki organizują się w większe struktury, które dodatkowo mogą spełniać funkcje, których poszczególne cegiełki nie posiadały? Odpowiedź na to pytanie ma poza wartością poznawczą ogromne znaczenie praktyczne. Pozwoliłaby mianowicie projektować czynniki żelujące do konkretnych zastosowań, a więc oszczędzić czas i pieniądze wydane na poszukiwania na chybił trafił.

Sprawa nie jest prosta i wygląda na to, że odległe są jeszcze czasy, kiedy będzie można narysować cząsteczkę związku chemicznego, a odpowiedni program odpowie na pytanie, czy będzie ona miała właściwości żelujące albo które rozpuszczalniki będzie żelować, a które nie. Nie oznacza to jednak, że jesteśmy skazani na zupełny przypadek. Punktem wyjścia przy próbie odpowiedzi mogą być obrazy kserożeli (wysuszonych żeli) uzyskane dzięki mikroskopii elektronowej (TEM, SEM) pokazujące w większości przypadków sieć wzajemnie splecionych nitok o grubości od kilku do kilkuset nanometrów. Powstanie tego typu nici (najczęściej w procesie chłodzenia gorącego, stężonego roztworu czynnika żelującego) związane jest oczywiście z silnie anizotropowym wzrostem – szybkim w jednym kierunku, a znacznie wolniejszym w pozostałych, a ten z kolei z różnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Klasycznym przykładem mogą być czynniki żelujące tworzone na podstawie pochodnych mocznika. Znane struktury krystaliczne tych związków pokazują cząsteczki tworzące – na bazie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych – łańcuchy, między którymi występują znacznie słabsze oddziaływania van der Waalsa. Zdolność do takiego właśnie upakowania molekuł implikuje szybki wzrost w kierunku wyznaczonym przez powstające wiązania wodorowe, a w efekcie prowadzić może do powstania wspomnianych wcześniej nici i pojawienia się zdolności żelujących. Warto więc przyglądać się strukturom krystalicznym potencjalnych (i istniejących) czynników żelujących i analizować występujące w nich



Ważną cechą żeli fizycznych jest ich odwracalne przejście w zol, a więc stosunkowo słaba trwałość. Czasami ta „słabość” jest wręcz zaletą: gdyby użyty w samoprzylepnych karteczkach „post it” klej był niezwykle mocny, nie nadawałyby się do niczego

oddziaływania międzycząsteczkowe. „Podejście krystalograficzne”, mimo że opiera się na prostym pomysle, działa zaskakująco dobrze, pozwala w niektórych przypadkach wyjaśnić specyficzny wygląd nici (np. wyjaśnić, dlaczego – jeśli są to twory przypominające skręcone tasiemki – skręcają się w prawo albo w lewo), dlaczego żelowanie wilgotnych rozpuszczalników organicznych przebiega inaczej niż suchych, czy w końcu inspirować nas do projektowania bardziej złożonych układów zawierających nie jeden, ale dwa czynniki żelujące (tzw. żele dwuskładnikowe). Mnie osobiście przydatność rentgenowskiej analizy strukturalnej cieszy tym bardziej, że moją pierwszą specjalizacją jest właśnie krystalografia. ■

Chcesz wiedzieć więcej?

- Weiss R.G., Terech P. (2005). *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*. Dordrecht: Springer.
- Fages F., Araki K. (2005). *Low molecular mass gelators: design, self-assembly, function*. Berlin: Springer.