

УДК 532.783:577.34

СТРУКТУРНАЯ ФОТОТРАНСФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ В БИОЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

М.И. Сербина, Л.Н. Лисецкий

*Институт сцинтилляционных материалов НТК "Институт монокристаллов НАН Украины"
пр. Ленина, 60, Харьков, 61001, Украина;
serbina@isma.kharkov.ua*

Поступила 15 сентября 2011 г.

Принята 17 октября 2011 г.

Исследовано изменение спектров селективного отражения (СО) холестерических жидкокристаллических (ЖК) систем при введении оптически активных (ОА) добавок и фотоактивных веществ различных химических классов. Продемонстрирована возможность получения ЖК сред с требуемыми характеристиками путем варьирования композиционного состава ЖК смесей. Проанализировано изменение шага спирали ЖК систем, содержащих фотоактивный компонент, под действием УФ облучения. Показано, что применение соответствующих фильтров дает возможность реализации и мониторинга селективной фототрансформации молекул. Использованный метод может быть применен к исследованию поведения различных биологических молекул в ЖК средах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: жидкие кристаллы, спектр селективного отражения, шаг спирали, УФ облучение, фототрансформация.

СТРУКТУРНАЯ ФОТОТРАНСФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ В БИОЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

М.И. Сербина, Л.Н. Лисецкий

*Институт сцинтилляционных материалов НТК "Институт монокристаллов НАН Украины"
пр. Ленина, 60, Харьков, 61001, Украина*

Досліджено зміну спектрів селективного відбивання (СВ) холестеричних рідкокристалічних (РК) систем при введенні оптично активних (ОА) домішок і фотоактивних речовин різних хімічних класів. Продемонстровано можливість отримання РК середовищ із потрібними характеристиками шляхом варіювання композиційного складу РК сумішей. Проаналізовано зміну кроку спіралі РК систем, що містять фотоактивний компонент, під дією УФ опромінення. Показано, що використання відповідних фільтрів дає можливість реалізації і моніторингу селективної фото трансформації молекул. Використаний метод можна застосовувати для дослідження поведінки різних біологічних молекул у РК середовищах.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: рідкі кристали, спектр селективного відбивання, крок спіралі, УФ опромінення, фототрансформація.

СТРУКТУРНАЯ ФОТОТРАНСФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ В БИОЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

М.И. Сербина, Л.Н. Лисецкий

*Институт сцинтилляционных материалов НТК "Институт монокристаллов НАН Украины"
пр. Ленина, 60, Харьков, 61001, Украина*

Changes of selective reflection (SR) spectra of cholesteric liquid crystalline (LC) systems upon introduction of optically active (OA) and photoactive dopants of different chemical classes are studied. The possibility of obtaining LC media with required characteristics by varying the LC mixtures compositions is shown. Changes of helical pitch of cholesteric LC systems with photo-active dopant upon UV irradiation are analysed. It is shown that using of appropriate filters allows performing and monitoring of selective phototransformation of the molecules. The method used can be applied to studies of behavior of various biological molecules in LC media.

KEY WORDS: liquid crystals, selective reflection spectrum, helical pitch, UV irradiation, phototransformation.

Жидкие кристаллы, помимо их широкого применения в различных устройствах электрооптики и оптоэлектроники, вызывают все больший интерес с точки зрения

биофизики как модельные биоэквивалентные среды [1]. Отмечаемое в ряде работ (см., например, недавний обзор [2]) сходство надмолекулярной структуры многих биологических объектов с упорядочением в мезофазах открывает возможности применения экспериментальных и теоретических подходов физики жидких кристаллов для решения биофизических задач. Так, особенности межмолекулярных взаимодействий и вызываемых теми или иными факторами структурных трансформаций молекул в биологических тканях могут быть успешно исследованы с использованием жидкокристаллических матриц как модельных сред. Отметим, в частности, использование лиотропных жидкокристаллических фаз гидратированных фосфолипидов для изучения мембранотропного действия фармпрепаратов [3, 4]. В [5] было показано, что исследование спектров СО холестерических ЖК систем, включавших фосфолипиды, пептиды и другие вещества биологического происхождения, позволяет получить существенную информацию о межмолекулярных взаимодействиях компонентов биомембран, хорошо согласующуюся с результатами, полученными более традиционными методами.

Особо следует отметить создание “биоэквивалентных” жидкокристаллических детекторов УФ излучения [6, 7], в которых механизм отклика модельной среды и биологической ткани оказывались физически эквивалентными (структурная фототрансформация провитамина D). Регистрация отклика при этом производилась по сдвигу длины волны максимума СО λ_{\max} холестерической ЖК-матрицы. По сходному принципу работают и биоэквивалентные детекторы ионизирующих излучений [8, 9]; при этом наибольшая чувствительность достигалась при использовании т.н. “индуцированных холестериков” (не содержащих производных стероидов). Очевидно, что дальнейшие исследования биологических молекул (в частности, ОА и/или обладающих способностью к фототрансформации) в ЖК средах требуют оптимизации составов ЖК матриц и определения условий, в которых, в частности, было бы удобно исследовать УФ индуцированные превращения фотоактивных молекул. В данном кратком сообщении изложены некоторые методологически важные результаты, полученные в ходе работ в этом направлении.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

За основу ЖК композиций была принята смесь М5, содержащая эфиры холестерина производства ХЗХР, Украина: 65% холестерилпеларгоната + 30% холестерилформиата + 5% холестерилбутирата. В качестве нематических компонентов использовались 4-бутилциклогексанкарбоновая кислота (4-ЦГКК, “Kanto Chemical Co., Inc”, Япония), ЖК-805 (эвтектическая смесь 4-ЦГКК и его гомолога 6-ЦГКК, НИОПИК, Россия) и 4-амил-4'-цианобифенил (5ЦБ, ХЗХР, Украина). Оптически активными добавками были хиральные вещества S-811 и его оптический изомер R-811 (Merck, Германия), а также фотоактивная смесь 4-н-бутил-4'-метоксиазоксибензола и 4-н-бутил-4'-гептаноилазоксибензола в соотношении 2:1 (жидкий кристалл ЖК-440, НИОПИК, Россия, нематический диапазон – 5°C - 75°C).

Характерным свойством холестерических жидких кристаллов (ХЖК) является СО света вследствие дифракции лучей на пространственной решетке, образуемой плоскостями с параллельным направлением директора (вектора преимущественной ориентации длинных осей молекул) по аналогии с уравнением Вульфа-Брегга для дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке. Максимум СО достигается при $\lambda_{\max} = np$, где p – шаг спирали, n – средний показатель преломления. Для ХЖК принято считать $n \approx 1.5$ [10], и при обсуждении молекулярно-физических аспектов термины “длина волны максимума селективного отражения” и “шаг спирали”

рассматривают как эквивалентные.

Наиболее четко СО света проявляется в том случае, когда исследуемый образец ХЖК представляет собой тонкий слой с планарной текстурой, т.е. когда ограничивающие поверхности плоской ячейки перпендикулярны оси холестерической спирали. Методика приготовления тонких ЖК образцов и получения планарной текстуры описана в [5-7]. Твердо установлено, что зависимость λ_{max} от толщины слоя в пределах 5-50 мкм практически отсутствует. С точки зрения совершенства планарной текстуры, оптимальной является толщина ~ 10 мкм, которая и была использована в наших экспериментах. Температурные зависимости спектров СО планарной текстуры холестерика были получены на спектрофотометре Hitachi 330 (Япония), оборудованном термостабилизированной ячейкой. Облучение образцов проводили осветителем на основе ртутной лампы ДРТ-240 аналогично [7]. Интегральная интенсивность УФ излучения составляла $5,7$ мВт/см². Для экспериментов с участием R-811 использовался фильтр, отсекающий диапазон длин волн $\lambda < 300$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние различных факторов (например, предпереходные явления, введение немезогенных добавок (т.е. добавок, которые не имеют ЖК упорядочения) и т.д.) может приводить к сильному раскручиванию холестерической спирали, т.е. увеличению шага спирали, что приведет к сдвигу λ_{max} в ИК-область спектра (т.е. вне области чувствительности стандартных спектрофотометров). С этой точки зрения для модельных исследований предпочтительнее подбирать ЖК матрицы с минимальными значениями λ_{max} . С другой стороны, введение отдельных немезогенных добавок (в том числе биологического происхождения) может приводить и к усилению закручивания, т.е. к снижению λ_{max} ; тогда исходная матрица должна иметь λ_{max} ближе к “красной” области. Поэтому возможность направленного варьирования λ_{max} в холестерических системах является важным требованием для их применения в качестве матриц для биофизических исследований.

На рис. 1 приведены зависимости максимума длины волны селективного отражения λ_{max} от температуры t для холестерических систем на основе M5, содержащих в качестве добавок оптически активные вещества S-811 и R-811, а также нематики 4-ЦГКК, ЖК-805 и 5ЦБ.

Поскольку вещество S-811 индуцирует “левое” закручивание (т.е. закручивание того же знака, что и знак холестерической спирали M5), естественно, что общее закручивание в системе возрастает, и λ_{max} снижается (кривая 5, рис. 1). “Правый” R-811 (являющийся оптическим изомером S-811) приводит, соответственно, к раскручиванию и возрастанию λ_{max} (кривая 6, рис. 1). Сдвиг λ_{max} при этом оказывается существенно более слабым. Это связано с тем, что молекулы с резко выраженной анизотрией формы в холестерических системах на основе эфиров холестерина (далее используем термин “стероидные холестерики”) приводят к дополнительному “левому” закручиванию. Этот эффект связан с особенностями ван-дер-ваальсовых взаимодействий анизотричных молекул со стероидным ядром (стерическими факторами) [1]. В условиях нашего эксперимента мы видим, что введение нематиков 4-ЦГКК и ЖК-805, имеющих анизотричные молекулы, как и следовало ожидать, приводит к снижению λ_{max} (кривые 3, 4, рис. 1). Дальнейшее увеличение концентрации нематика (кривая 7, рис. 1) приводит к выходу данного эффекта на насыщение. Т.о., при необходимости достижения более низких значений λ_{max} в системах на основе эфиров холестерина следует использовать “левозакручивающие” хиральные добавки.

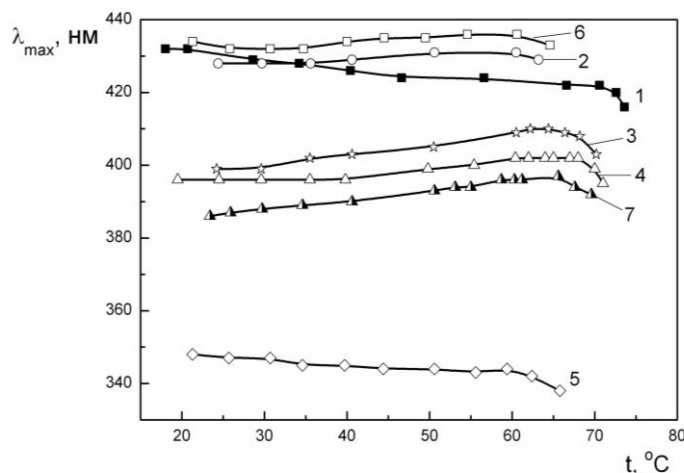


Рис. 1. Цветотемпературные характеристики (ЦТХ) холестерических систем на основе M5: 1 – M5, 2 – (10% 5ЦБ + 90% M5), 3 – (10% 4-ЦГКК + 90% M5), 4 – (10% ЖК-805 + 90% M5), 5 – (5% S-811 + 95% M5), 6 – (5% R-811 + 95% M5), 7 – (20% ЖК-805 + 80% M5).

На рис. 2 показаны зависимости $\lambda_{max}(t)$ для 4-ЦГКК, в котором спиральное закручивание было индуцировано путем введения хирального компонента R-811 (такие системы обычно называют “индуцированными холестериками”, в отличие от “стероидных”). Хиральный компонент R-811 является в то же время и фотоактивным (известно, что при облучении УФ с $\lambda < 300$ нм молекулы этого вещества претерпевают т.н. перестройку Фриза [11]).

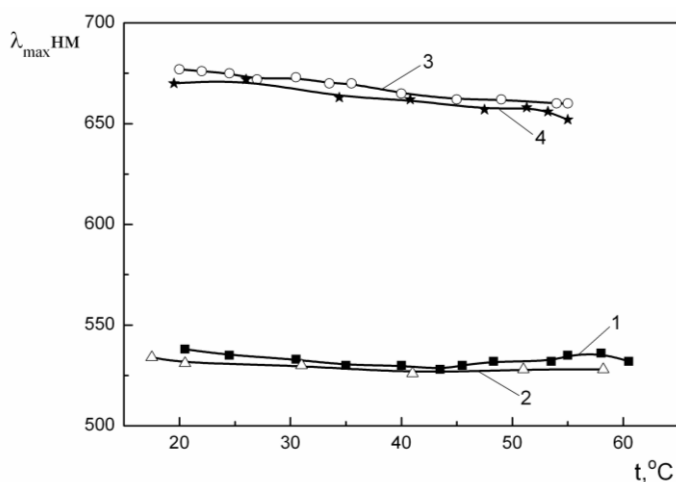


Рис. 2. ЦТХ системы 25% R-811 + 75% 4-ЦГКК : 1 – до УФ облучения, 2 – УФ облучение с использованием фильтра, 3 – УФ облучение без фильтра, 4 – темновое хранения облученного образца в течение 24 ч.

При облучении с фильтром, отсекающим $\lambda < 300$ нм, λ_{max} не изменяется (кривая 2, рис. 2); при облучении без фильтра λ_{max} сдвигается в длинноволновую область (кривая 3, рис. 2). Приобретая новую геометрическую форму под действием УФ облучения, молекулы R-811 ведут себя как типичные немезогенные добавки, приводя к снижению ориентационного порядка в системе, т.е. раскручиванию холестерической спирали.

При длительном темновом хранении облученного образца изменений не происходит – процесс УФ индуцированной трансформации молекул R-811 в данных

условиях эксперимента является необратимым.

В таких же условиях была исследована система аналогичного состава, в которой вместо нематика 4-ЦГКК использовалась смесь азокси-нематиков ЖК-440 (рис. 3).

Азоксисоединения проявляют высокую чувствительность к УФ излучению, претерпевая *транс-цис* переход [12]. При облучении с фильтром, когда изменения претерпевали лишь молекулы ЖК-440 (т.е. “блокировался” процесс фототрансформации молекул R-811), отмечается существенный сдвиг λ_{max} в коротковолновую область, который сопровождается значительным снижением температуры изотропного перехода t_i , (кривая 2, рис. 3). Это связано с УФ-индуцированным переходом молекул ЖК-440 из палочковидной анизометричной *транс*-формы в изогнутую неанизометричную *цис*-форму.

При УФ облучении изменения значений показателя преломления n являются незначительными [13]. Т.о., УФ-индуцированное изменение спектральных свойств исследуемых ХЖК происходит именно вследствие изменения шага спирали ($\lambda_{max}=np$).

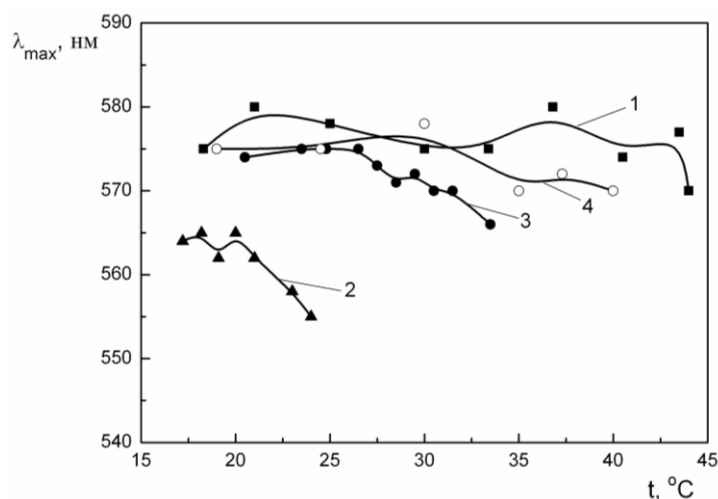


Рис. 3. ЦТХ системы 25% R-811 + 75% ЖК-440: 1 – до УФ облучения, 2 – УФ облучение с фильтром, 3 – УФ облучение без фильтра, 4 – темновое хранение облученного образца в течение 21 ч.

При облучении без фильтра, когда “включается” вклад от фототрансформации R-811, t_i снижается меньше по сравнению с облучением с фильтром, а сдвиг λ_{max} становится существенно меньшим (кривая 3, рис. 3). Т.к. исследуемые фотоактивные молекулы под действием УФ облучения противоположным образом действуют на спектральные свойства ЖК системы, влияние молекул ЖК-440 частично компенсируется влиянием молекул добавки R-811. После темнового хранения в течение 21 ч., когда эффект от ЖК-440 частично нейтрализуется обратным *цис-транс* переходом, λ_{max} слегка возрастает.

ВЫВОДЫ

Показана возможность получения ЖК сред с различными значениями шага холестерической спирали путем варьирования композиционного состава ЖК матриц. В частности, для достижения предельно низких значений шага в системах на основе эфиров холестерина следует использовать “левозакручивающие” хиральные добавки. Так, при введении хиральной добавки S-811 в матрицу на основе холестерилпеларгоната и холестерилформиата было получено снижение длины волны СО на 80 нм.

Изменение геометрической формы фотоактивных молекул под действием УФ облучения приводит к изменению λ_{max} исследуемой ЖК системы, а, следовательно, шага спирали. В этом отношении, использование ЖК матриц как модельных сред при соответствующем подборе их селективных оптических характеристик позволяет более детально исследовать отдельные аспекты свойств биологических молекул, в частности, возможное изменение их структуры при УФ облучении. Применение соответствующих фильтров дает возможность осуществлять селективную фототрансформацию молекул, что может быть полезным для выяснения механизма отклика конкретной биологической молекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lisetski L.N. Zhidkie kristally kak sensorye i bioekvivalentnye materialy / L.N. Liseckij. - Har'kov: "ISMA", 2009. - 244 s.
2. Jewell S.A. Living systems and liquid crystals / S.A. Jewell // *Liquid Crystals*. - 2011. - V.38, №11-12. - P. 1699-1714.
3. Lyotropic mesophase of hydrated phospholipids as model medium for studies of antimicrobial agents activity / O.Vashchenko, V.Pashynska, M.Kosevich, [et al.] // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* - 2011. - V. 507, №1. - P. 155-163.
4. Moduljatsija vozdeystvija chetvertichnykh ammonievyyh soedineniy na modelnye biomembrany posredstvom kompleksobrazovaniya s organicheskim anionom / O.V. Vaschenko, V. A. Pashinskaya, M.V. Kosevich, [i dr.] // *Biopolymers and Cell*. - 2010. - V.26, №6. - S. 472-477.
5. Issledovaniye mezhmolekulyarnyyh vzaimodeystviy komponentov biomembran s pomoschju spektrov selektivnogo propuskaniya v holestericheskoy mezofaze / O.V. Korzovskaya, L.N. Lisetskiy, V.D. Panikarskaya, T.P. Antonyan // *Zhurn. fiz. himii*. - 1998. - T. 72, № 10. - S. 1896-1898.
6. Korzovska O.V., Terenetskaya I.P., Lisetski L.N. On a possibility to monitor the vitamin D formation processes using selective reflection properties of cholesteric liquid crystals // *Вісн. Харк. ун-ту*. - 2000. - № 488. *Biophysical bulletin*. Вип. 1. - С. 71-74.
7. L.N.Lisetski, V.D.Panikarskaya, N.A.Kasian, Grishchenko L.V., Terenetskaya I.P. Bioequivalent UV detectors based on cholesteric liquid crystals: effects of spectral composition and quantitative account for intensity of UV radiation // *Proc. SPIE*. - 2005. - V.6023OF, № 15. - P. 1-4.
8. O vozmozhnom mehanizme radiacionnoy chuvstvitelnosti zhidkih kristallov kak modelnyh bioekvivalentnyh ob'ektov / B.S. Prister, V.N. Borzenko, L.N. Lisetskiy, [i dr.] // *Doklady AN Ukrainy*. - 1993. - № 3. - S. 135-138.
9. Calorimetric and spectroscopic evidence of radiation-induced effects in liquid crystals under small dose rates / B.S. Prister, V.N. Borzenko, L.N. Lisetski, [et al.] // *Mol. Mat.* - 1995. - V. 5. - P. 175-179.
10. Sackmann E. Photochemically induced reversible color changes in cholesteric liquid crystals / E. Sackmann // *J. Am. Chem. Soc.* 1971. - V. 93. - P. 7088-7090.
11. . Different approaches of employing cholesteric liquid crystals in dye lasers / G. Chilaya, A. Chanishvili, G. Petriashvili, [et al.] // *Mat. Sci. and Appl.* - 2011. - V.2. - P. 116-129.
12. Trans-cis isomerisation of an azoxybenzene liquid crystal / D. Aronzon, E.P. Levy, P.J. Collings, [et al.] // *Liquid Crystals*. - 2007. - V.34, №.6. - P. 707-718.
13. Effective medium analysis for optical control of laser tuning in a mixture of azo-nematics and cholesteric liquid crystal / B. Kang, H. Choi, M.-Y. Jeong, J.W. Wu // *J. Opt. Soc. Am. B*. - 2010. - V.27, № 2. - P. 204-207.