

УДК 544.252.24:577.34

Л. Н. Завора, Н. А. Касян, Л. Н. Лисецкий, В. Д. Паникарская, И. П. Теренецкая\*,  
Т. Н. Орлова\*, С. И. Торгова\*\*

**ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД  
СМЕКТИК А – ХОЛЕСТЕРИК В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ,  
СОДЕРЖАЩИХ ПРОВИТАМИН D**

**PHOTOINDUCED PHASE TRANSITION SMECTIC A – CHOLESTERIC  
IN LIQUID CRYSTAL MATRICES CONTAINING PROVITAMIN D**

Институт сцинтилляционных материалов НТК «Институт монокристаллов»  
НАН Украины, 61001 Харьков, Украина, пр. Ленина, 60. lisetski@isc.kharkov.com

\*Институт физики НАН Украины, 03039 Киев, Украина, пр. Науки, д. 46

\*\*Институт физики РАН, Москва, Россия

*Показано, что при УФ-облучении жидкокристаллической композиции на основе эфиров холестерина, содержащей провитамин D в качестве немезогенного компонента и образующей, помимо холестерической, также и смектическую A-мезофазу в области более низких температур, может происходить фотоиндуцированный переход смектик А – холестерик с соответствующим появлением видимого цвета при достижении определенной дозы УФ-излучения. Наличие в данной системе компонента биологического происхождения – провитамина D – позволяет использовать данную систему в качестве сенсорного материала для биоэквивалентной УФ-дозиметрии. Обсуждены физико-химические принципы, определяющие влияние состава композиции на чувствительность сенсорного материала.*

*UV-irradiation of liquid crystal mixtures based on cholesterol esters, which contain provitamin D as a non-mesogenic component and form, alongside with the cholesteric phase, smectic A-phase at lower temperatures, can lead to a photoinduced smectic A – cholesteric transition, with a corresponding appearance of visible color upon absorption of a certain dose of UV radiation. The presence of a biological component (provitamin D) makes this system a promising material for bioequivalent UV-dosimetry. Physico-chemical principles governing the process are discussed, which determine the effects of the mixture composition on the sensitivity of the sensor material.*

**Ключевые слова:** детекторы УФ-излучения, биоэквивалентная УФ-дозиметрия, витамин D, холестерические жидкие кристаллы, селективное отражение, сенсорные материалы

**Key words:** UV radiation detectors, bioequivalent UV dosimetry, vitamin D, cholesteric liquid crystals, selective reflection, sensor materials

При введении провитамина D (ProD) и витамина D (D) как типичных немезогенных добавок (НМД) в холестерическую жидкокристаллическую (ХЖК) матрицу на-

блюдается два типа эффектов: 1) влияние НМД на спиральное закручивание (увеличение или уменьшение шага холестерической спирали в зависимости от знака спирали матрицы) и 2) изменение (обычно снижение) температур фазовых переходов. О возможностях дозиметрии биологически-активного УФ излучения по смещению длины волны селективного отражения ( $\lambda_{\max}$ ) холестерической матрицы, допированной ProD (первый из указанных эффектов), речь шла в [1 – 6]. В данной работе предложен новый способ детектирования биологически-активного УФ-излучения на основе фотоиндуцированного перехода ЖК-матрицы, содержащей ProD, из смектической в холестерическую фазу. Явление изотермического фотоиндуцированного фазового перехода в ЖК известно давно, и в большинстве случаев обусловлено *транс-цис*-изомеризацией молекул ЖК или НМД [6 – 9]. Типичными представителями таких фотоактивных молекул являются производные азобензола [6 – 7] или стильбена [8], для которых *транс*-изомеры обладают необходимой анизотропией для поддержания ЖК упорядочения, а *цис*-изомеры благодаря «свёрнутой» форме дестабилизируют ЖК-фазу. Молекулярная структура ProD близка к структуре эфиров холестерина, образующих ЖК-фазу. Под действием УФ-излучения происходит разрыв связи в стероидном ядре, образуется превитамин D (PreD), который при поглощении УФ фотона с высоким квантовым выходом превращается в *транс*-изомер тахистерин (рис. 1) [10 – 11].

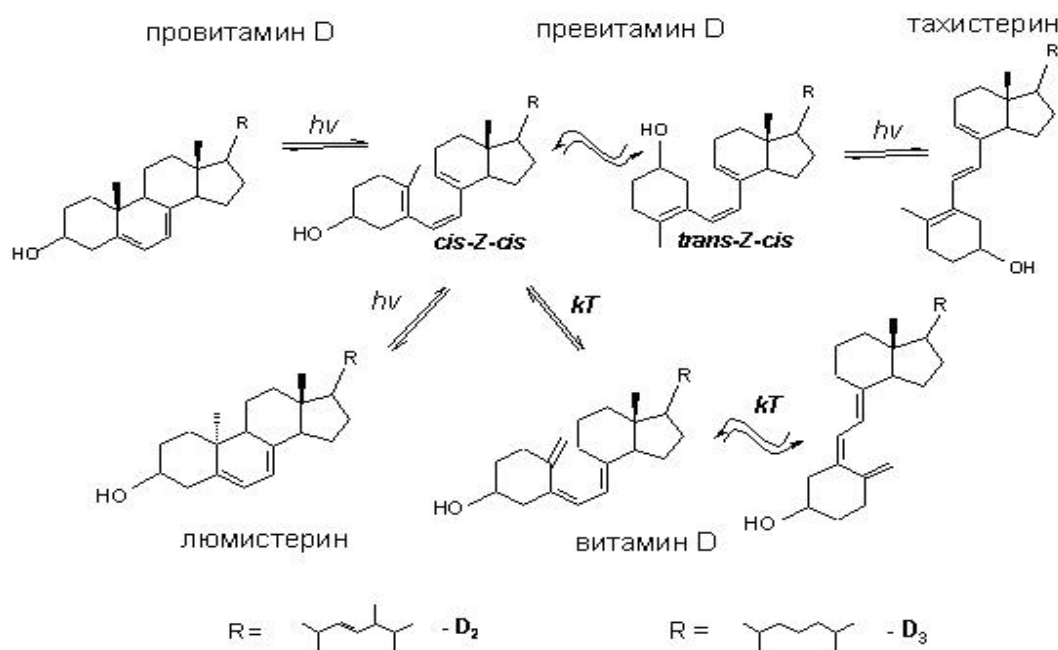


Рис. 1. Схема фото- и термоизомеризации стероидов группы витамина D

Такая структура молекулы уже существенно отличается от структуры ProD и вызывает большее нарушение ЖК упорядочения, а соответственно, должна сильнее снижать температуры фазовых переходов. Если рассмотреть все фото- и термоизомеры ProD, только люмистерин сохраняет жесткое стероидное ядро, все остальные фото- и термоизомеры (провитамин D, тахистерин и витамин D) имеют структуру с раскрытым кольцом (рис. 1). Поскольку известно, что при коротковолновом УФ-С облучении основным фотопродуктом ProD является тахистерин, а при УФ-В – провитамин D [10, 12–14], можно предположить, что при УФ-облучении ЖК-матрицы с ProD будет наблюдаться снижение температур мезоморфных фазовых переходов. Действительно, в [15] было показано, что в холестерических матрицах на основе эфиров холестерина ProD вызывает смещение температур мезоморфных фазовых переходов на ~1 К/мас. %, а D – на ~2,5 К/мас. %.

ProD и D вводили в энантиотропные холестерические матрицы с резкой раскруткой спирали, соответствующей предпереходным явлениям вблизи фазового перехода холестерик→смектик А (Ch→SmA). По сдвигу температурной области раскрутки холестерической спирали судили о сдвиге температуры фазового перехода  $T_{Ch \rightarrow SmA}$ . Не было обнаружено существенных отличий во влиянии ProD<sub>2</sub> и ProD<sub>3</sub> на сдвиг  $T_{Ch \rightarrow SmA}$ , в то же время указанный эффект зависит от природы ЖК-матрицы. В работе использовали два типа ЖК-матриц – на основе эфиров холестерина (M4) и нематико-холестерическую смесь на основе эфиров холестерина и нематиков, не поглощающих в УФ-области (M6). Цветотемпературные характеристики (ЦТХ) матриц были получены в режиме охлаждения. Как и предполагалось, во всех используемых холестерических матрицах D сильнее снижает температуры перехода Ch→SmA, чем ProD (рис. 2, 3).

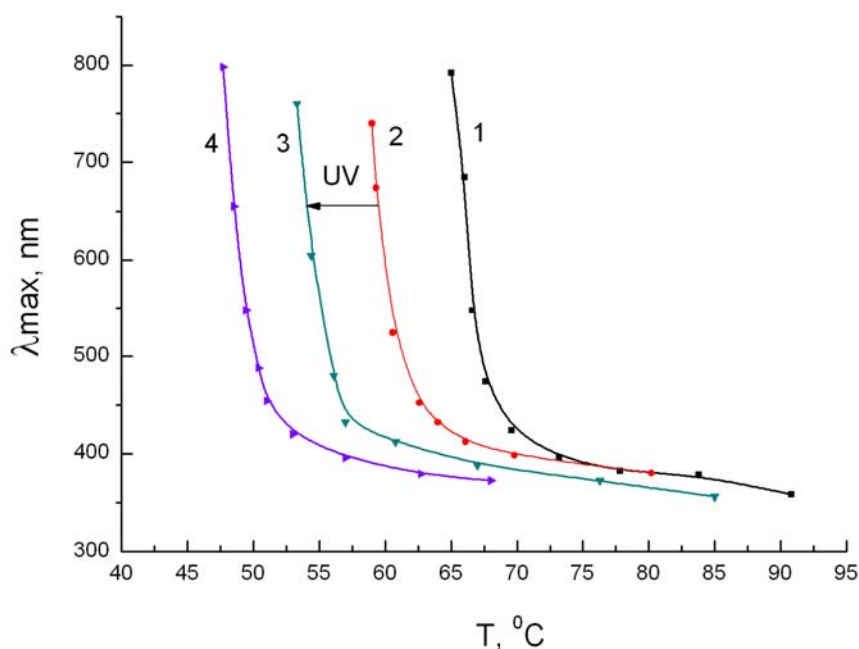


Рис. 2. Цветотемпературные характеристики матриц:  
1 – исходная холестерическая матрица M4, 2 – M4 + 3 % ProD<sub>2</sub>,  
3 – M4 + 3 % ProD<sub>2</sub>, УФ-облучение 15 минут, 4 – M4 + 3 % D<sub>2</sub>

При воздействии УФ на матрицу, содержащую ProD, в результате фотоизомеризации ProD происходит дальнейшее понижение температуры  $T_{Ch \rightarrow SmA}$ , не достигая, однако, сдвига от введения аналогичного количества D (кривая 3 на рис. 2, 3).

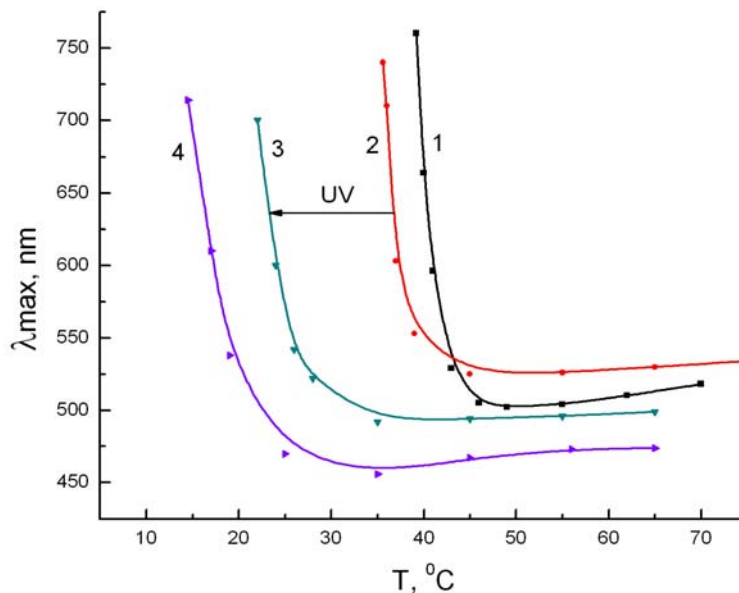


Рис. 3. Цветотемпературные характеристики матриц:  
 1 – исходная холестерическая матрица М6, 2 – М6 + 3 % ProD<sub>2</sub>,  
 3 – М6 + 3 % ProD<sub>2</sub>, УФ-облучение 15 минут, 4 – М6 + 3 % D<sub>2</sub>

В используемых матрицах (нематико-холестерическая смесь, М6 и холестерик на основе эфиров холестерина, М4) количественные эффекты от введения ProD, D и УФ облучения ProD были различными. На основании данных рис. 1, 2 в таблице 1 приведены сдвиги  $\Delta T_{Ch \rightarrow SmA}$ .

Таблица 1

**Влияние добавок на температуры холестерико-сметического перехода различных матриц**

	Сдвиг температуры перехода Ch→SmA, °C			
	1→2	2→3	1→3	1→4
М4 (смесь эфиров холестерина)	6,6	5,6	12,2	17,6
М6 (нематико-холестерическая смесь)	3,7	14	17,7	24,9

Примечание: Цифрами обозначено: 1– исходная матрица, 2 – М+3 % ProD<sub>2</sub>, 3 – М+3 % ProD<sub>2</sub>, УФ-облучение 15 мин, 4 – М+3 % D<sub>2</sub>.

Видно, что введение ProD<sub>2</sub> вызывает большой сдвиг температуры T<sub>Ch→SmA</sub> в матрице на основе эфиров холестерина. Однако, под действием УФ-облучения на матрицу с ProD<sub>2</sub> снижение T<sub>Ch→SmA</sub> в нематико-холестерической смеси в 2,5 раза больше, чем в чисто холестерической матрице. Влияние от введения D<sub>2</sub> также более выражено в нематико-холестерической смеси. Таким образом, при прочих равных условиях у нематико-холестерической смеси температура T<sub>Ch→SmA</sub> является более чувствительной к процессу фотоизомеризации ProD, чем у матрицы на основе эфиров холестерина. Т. к. для практических целей регистрации биологически-активного УФ-излучения существенным параметром является снижение температуры холестерико-сметического перехода при облучении матрицы с ProD (т. е сдвиг 2→3 на рис. 2, 3), то холестерическая матрица на основе нематико-холестерической смеси в данном случае является более подходящей.

Кроме того, содержание нематического компонента в холестерической матрице способствует повышению растворимости стероидов группы витамина D [15]. Оптимизация состава композиции позволила предложить в качестве «рабочей» систему М6+6 % ProD<sub>2</sub>, которая является термодинамически стабильным раствором ProD<sub>2</sub> в ЖК-матрице и обладает достаточной чувствительностью к УФ: 10 мин. облучения (0,68 Дж/см<sup>2</sup>) приводит к снижению T<sub>Ch→SmA</sub> на ~17 °С, рис. 4.

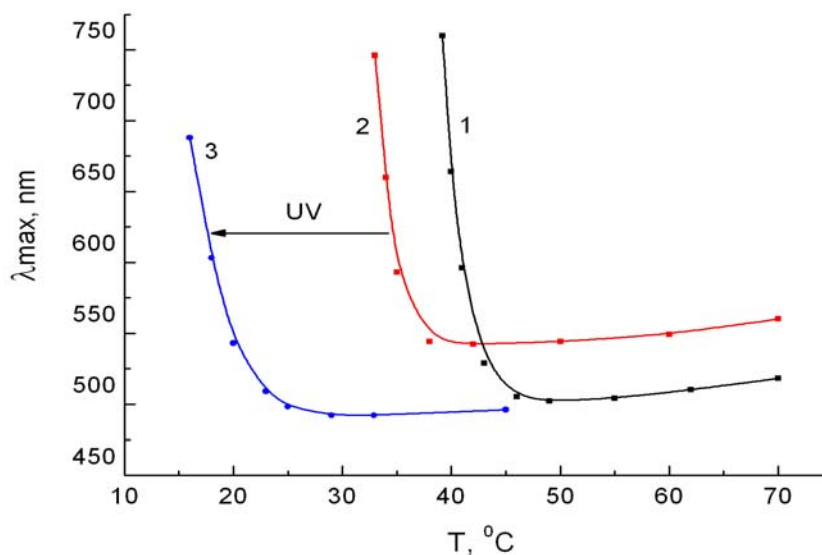


Рис. 4. ЦТХ оптимизированной композиции: 1 – М6, 2 – М6 + 6 % ProD<sub>2</sub>, 3 – М6 + 6 % ProD<sub>2</sub>, облучение 10 мин (доза (UV-C+UV-B) = 0,68 Дж/см<sup>2</sup>, доза общая = 1,88 Дж/см<sup>2</sup>). Облучение проводилось источником УФ-излучения на основе лампы ДРТ-240, метрологически калиброванным с учетом использованной геометрии [5, 16]

В холестерической фазе вдали от области раскрутки поведение шага спирали при введении ProD<sub>2</sub> и при УФ-облучении согласуется с полученными ранее данными для НХС с малым  $dp/dT$  [5]. Введение «правовращающего» ProD<sub>2</sub> в левозакрученную матрицу приводит к раскрутке холестерической спирали, фотоизомеризация ProD<sub>2</sub> при последующем УФ-облучении обуславливает уменьшение шага спирали (рис. 4).

Система М6+6 % ProD<sub>2</sub> при комнатных температурах является бесцветной, т. к. находится в сметической фазе. Под действием УФ-излучения в результате фототрансформации ProD<sub>2</sub> происходит снижение температуры холестерико-сметического перехода, в результате чего наблюдается изотермический переход из сметической в холе-

стерическую фазу. При этом, благодаря наличию селективного отражения в холестерической фазе, такая система визуально кажется окрашенной, и наблюдаемый цвет зависит от температуры окружающей среды, дозы поглощённого УФ-излучения и состава ЖК-системы. Предложенный метод регистрации УФ носит пороговый характер, т. е. появление окраски при фиксированной температуре, соответствующее фотоиндуцированному переходу смектик А → холестерик, будет наблюдаться после поглощения определённой дозы УФ-излучения, т. е. после определённого времени облучения в заданной геометрии. Путём варьирования состава ЖК-матрицы и количества введённого ProD, можно создавать ЖК-композиции, «срабатывающие» на определённые дозы биологически-активного УФ.

Для продления рабочего ресурса таких систем предложено использовать полимерно-диспергированные жидкокристаллические (ПДЖК) пленки, которые защищают ProD и ЖК-композицию от окисления кислородом воздуха. ПДЖК были получены на основе поливинилового спирта (ПВС) и холестерических композиций с ProD. В результате УФ-облучения регистрировали появление цвета на облучённых участках, необлучённые участки сохраняли первоначальный вид. Наблюдаемый цвет ПДЖК после УФ-облучения согласовывался с полученными кривыми ЦТХ холестерических матриц соответствующих составов.

### Список литературы

1. *Gvozдовsky I., Terenetskaya I.* // *Functional Materials*. 2000. Vol. 7. № 3. P. 508 – 512.
2. *Terenetskaya I., Gvozдовsky I.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2001. Vol. 368. P. 551 – 558.
3. *Terenetskaya I.* // *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology. Proceedings of the 12-th Workshop on Vitamin D*. 2004. Vol. 89/90. P. 623 – 626.
4. *Chilaya G., Petriashvili G., Chanishvili A. et al.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2005. Vol. 433. P. 75 – 83.
5. *Lisetski L. N., Panikarskaya V. D., Kasyan N. A. et al.* // *Proc. SPIE*. 2005. Vol. 6023. 6023OF. 4 p.
6. *Terenetskaya I., Orlova T.* // *Proc. SPIE*. 2005. Vol. 5969. P. 426 – 432.
7. *Shishido A., Kanazava A., Shiono T., Ikeda T., Tamai N.* // *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9. P. 2211 – 2213.
8. *Haas W. E., Nelson K. F., Adams J. E., Dir G. A.* // *J. Electrochem. Soc.: Solid-state Sci. Technol.* 1974. Vol. 121. № 12. P. 1667 – 1669.
9. *Komitov L., Ichimura K., Strigazzi A.* // *Liq. Cryst.* 2000. Vol. 27. № 1. P. 51 – 55.
10. *Jacobs H. J. C., Havinga E.* // *Adv. Photochem.* 1979. Vol. 11. P. 305 – 373.
11. *Kleinhuis H., Wijting R. L. C., Havinga E.* // *Tetrahedron Lett.* 1971. № 3. P. 891 – 894.
12. *Fuss W., Lochbrunner S.* // *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 1997. Vol. 105. P. 159 – 164.
13. *Dmitrenko O., Frederick J. H., Reischl W.* // *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2001. Vol. 139. P. 125 – 131.
14. *Albion E., Mermet-Bouvier R.* // *J. Pharm. Sci.* 1973. Vol. 62. № 10. P. 1688 – 1691.
15. *Panikarskaya V. D., Kasyan N. A., Lisetski L. N., Terenetskaya I. P.* // *Functional materials*. 2005. Vol. 12. № 4. P. 622 – 627.
16. *Lisetski L. N., Panikarskaya V. D., Kasyan N. A., Terenetskaya I. P.* // *Диэлектрики и полупроводники в детекторах излучения*. Харьков: Институт монокристаллов, 2006. С. 200 – 208.

Поступила в редакцию 11.06.2008 г.