

Выводы. 1. Впервые продемонстрировано влияние brassinостероидов на монооксигеназную ферментную систему микросом печени млекопитающих. Это влияние можно рассматривать как положительное, поскольку речь идет о ингибировании процессов, потенциально ведущих к активации проканцерогенных веществ.

2. Степень влияния brassinостероидов на монооксигеназную систему клеток печени млекопитающих существенным образом зависит как от структуры боковой цепи, так и кольца А.

Литература

1. Shozo F., Yokota T. // *Annu. Rev. Plant Biol.* 2003. Vol. 54. P. 137–154.
2. Grove M. D., Spencer G. F., Rohwedder W. K. et al // *Nature.* 1979. Vol. 281. P. 216–217.
3. Хрипач В. А., Лахвич Ф. А., Жабинский В. Н. *Браassinостероиды.* Минск: Наука и техника, 1993.
4. Khripach V. A., Zhabinskii V. N., de Groot A. E. *Brassinosteroids: a new class of plant hormones.* San Diego, CA: Academic Press, 1999.
5. Aitio A. // *Anal. Biochem.* 1978. Vol. 85, N. 2. P. 488–491.
6. Nebert D. W., Gelboin H. V. // *J. Biol. Chem.* 1968. Vol. 243, N. 23. P. 6242–6249.
7. Burke M. D., Mayer R. T. // *Chem. Biol. Interact.* 1983. Vol. 45. P. 243–258.
8. Туреров К. К., Щелчков Б. В. // *Биофизика.* 1970. Т. 15. С. 965–970.
9. Конов С. В. *Электронно-возбужденное состояние биополимеров.* Минск: Наука и техника, 1965. С. 186.
10. Ляхович В. В., Цырлов И. Б. *Индукция ферментов метаболизма ксенобиотиков.* Новосибирск: Наука, 1981.

A. G. SYSA

THE INFLUENCE OF POLYOXYSTEROIDS ON THE MONOOXYGENASE ACTIVITY OF THE MAMMALS' LIVER CELLS

Summary

The influence of polyoxysteroids on the catalytic properties of monooxygenase system of the mammals' liver cells participating in the metabolic activation of the procancerogenic chemicals like benzo(a)pyren was shown. The physiological importance of process for functioning an organism of mammals was discussed.

УДК 666.176.6

E. E. ТРУЦОВА

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ЦЕРИЯ И ТИТАНА

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Введение. Для ряда областей оптики и квантовой электроники использование ионов переходных и редкоземельных элементов получило широкое применение при создании оптических материалов с перспективными светотехническими характеристиками и высокой стабильностью к воздействию УФ излучения. Наибольший интерес представляют стекла с соединениями церия и титана, в частности CeO_2 и TiO_2 [1]. При совместном присутствии титана и церия вклад в изменение оптических характеристик носит неаддитивный характер, и природа формирующихся центров окраски сильно зависит не только от свойств самой стеклянной матрицы, но и от соотношения вводимых оксидов. Вместе с тем исследование влияния оксидов церия и титана на оптические свойства стекол имеет важное прикладное значение для производства окрашенных электротехнических стекол с требуемыми колориметрическими и физико-химическими характеристиками, используемых при изготовлении цветных колб для ламп накаливания.

Возможность управления цветовыми характеристиками стекол требует решения вопроса о природе окрашивающего эффекта и особенностях образования хромофорных комплексов между ионами церия и титана. Однако в объяснении появления характерной окраски у церий-титаносодержащих стекол существуют значительные противоречия. Наибольший интерес представляет взаимное влияние оксидов церия и титана на структурное состояние ионов Ce и Ti в таких стеклах. Так, в работе [2] окрашивающий эффект объясняется формированием в стеклянной матрице Ce(III)-Ti(IV) комплексов. По данным работы [3], при комбинации TiO_2 и CeO_2 состав красящих комплексов в стекле отвечает условной формуле $\text{Ce}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Ti}^{\text{IV}}$.

Предполагается также образование в стекле соединений типа $\text{Ce}(\text{TiO}_3)_2$, $[\text{Ce}(\text{Ti}_2\text{O}_5)_2]$ с четырехвалентными церием и титаном. Авторами работы [4] желтое окрашивание объясняется влиянием на формирование суммарного оптического поглощения Ce^{3+} , Ce^{4+} и Ti^{4+} ионов.

Цель настоящей работы – изучение спектрально-люминесцентных свойств стекол, допированных оксидами церия и титана в различных соотношениях, и анализ возможного состава образующихся хромофорных центров окраски.

Методика эксперимента. Экспериментальные исследования проводили для серии стекол с постоянным содержанием оксида CeO_2 в количестве 5 мас. % при варьировании содержания TiO_2 в широком диапазоне, а также для стекол, содержащих отдельно оксиды CeO_2 и TiO_2 . Приведенные оксиды вводили сверх 100 % (т. е. при сохранении постоянства соотношения всех других компонентов) в состав алюмосиликатного барийстронциевого стекла, широко используемого в производстве стеклянных трубок как полуфабриката для электроламп. Условия синтеза стекол в газовой печи (синтез при 1450 °С), могут обуславливать частичное образование восстановленных форм ионов церия и титана в виде Ce^{3+} и Ti^{3+} , что также может влиять на оптические свойства стекол.

Спектры оптического пропускания записывали на спектрофотометре МС 122 в диапазоне длин волн видимой области спектра. Основные цветовые характеристики определяли при использовании трехцветной системы координат МКО (Международной комиссии по освещению). Спектры фотолюминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Fluogomax-2 (источник возбуждения – ксеноновая лампа, длина волны – 325 нм). Для спектров люминесценции сложной формы производилось разложение на ряд гауссовых компонент. Измерения проводились на образцах толщиной 0,4 мм.

Результаты исследований и их обсуждение. Состав образующихся хромофорных центров окраски экспериментальных стекол можно определить при исследовании их светопоглощения. Из приведенных спектров (рис. 1) следует, что с увеличением количества TiO_2 край полосы поглощения заметно смещается в длинноволновую область, усиливая поглощение в коротковолновой части спектра, что может характеризовать образование церий-титанового комплекса, по оптическому поведению аналогичного тому, что образуется в растворах. Согласно работе [5], образующиеся в стекле хромофорные центры в своем составе могут содержать ионы Ti^{3+} и Ti^{4+} . Однако для трехвалентного титана характерно наличие широкой полосы поглощения в длинноволновой части спектра, что не наблюдается в нашем случае. Отсутствие заметных количеств ионов Ti^{3+} подтверждается отсутствием полос поглощения на спектрах ЭПР, в то время как в случае стекол, не содержащих оксид церия, состояние Ti^{3+} четко регистрируется данным методом, результаты которого показывают наличие парамагнитных ионов Ti^{3+} (g-фактор 1,932). Отсутствие полосы поглощения в области 320 нм на спектрах поглощения и спектрах ЭПР, характерной для Ce^{3+} [6], указывает на преимущественное присутствие в стекле ионов Ce^{4+} . Таким образом, можно сделать вывод, что хромофорные центры в стекле, ответственные за сдвиг края поглощения в длинноволновую область и усиление окраски, могут быть представлены как церий-титановые комплексы, в которых осуществляются связи через кислород между четырехвалентными церием и титаном. Трехвалентные формы указанных ионов либо полностью отсутствуют, либо образуются в незначительном количестве, которое не оказывает существенного влияния на формирование оптического поглощения.

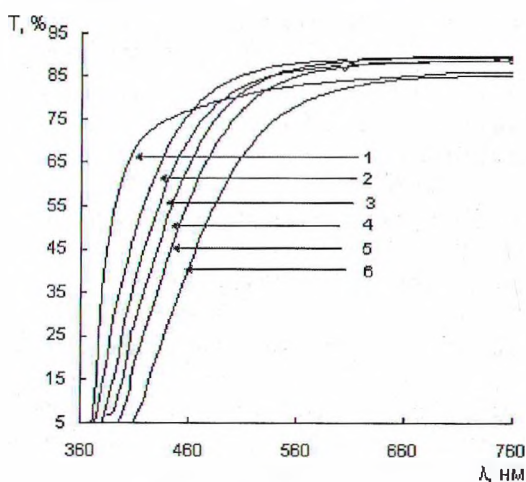


Рис. 1. Спектры пропускания стекол при мольных соотношениях $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$:
1 – 0/1; 2 – 1/3,0; 3 – 1/3,9; 4 – 1/4,7; 5 – 1/5,6;
6 – 1/6,5

С помощью трехцветной системы координат МКО были определены основные колориметрические характеристики экспериментальных стекол (таблица).

Из приведенных данных следует, что с увеличением содержания TiO_2 в церий-титановых стеклах происходит смещение доминирующей длины волны в длинноволновую часть спектра, сопровождающееся увеличением чистоты тона и усилением окраски от светло-желтого к оранжевому цвету. Резкое отличие по цвету наблюдается на образце, содержащем только диоксид титана. Наличие темно-синей окраски свидетельствует о присутствии в стекле Ti^{3+} ионов, что хорошо согласуется с известным фактом для титансодержащих стекол [5]. Следовательно, при опытных условиях синтеза в отсутствие CeO_2 титан легко восстанавливается до трехвалентной формы. Светло-желтый тон цериевых стекол подтверждает присутствие ионов Ce^{4+} , так как трехвалентные соединения церия не проявляют окрашивающего эффекта. Увеличение интенсивности окрашивания

церий-титаносодержащих стекол с ростом концентрации диоксида титана может быть объяснено высокой силой поля ионов Ti^{4+} и Ce^{4+} . Эти ионы могут поляризовать окружающие ионы кислорода. Так, например, после поляризации ионами четырехвалентного титана ионов кислорода происходит ослабление электрического поля ионов титана и, как следствие, смещение полосы поглощения в более длинноволновую область. Для Ce^{4+} поляризация ионов кислорода также будет смещать полосу поглощения в длинноволновую часть спектра. Такое воздействие этих двух ионов на спектральные характеристики стекол в обоих случаях приводит к смещению полос поглощения в длинноволновую часть спектра, что сопровождается усилением окраски.

Колориметрические характеристики исследуемых образцов

Мольное соотношение CeO_2/TiO_2	Координаты цветности		Чистота тона, %	Доминирующая длина волны, нм	Цвет
	x	y			
1/3,0	0,4061	0,4223	50	574	Желтый
1/3,9	0,4334	0,4476	65	576	Желтый
1/4,8	0,4395	0,4519	70	578	Желтый
1/5,6	0,4523	0,4601	85	580	Желто-оранжевый
1/6,5	0,5078	0,4658	93	584	Оранжевый
1/0	0,3610	0,4547	40	560	Светло-желтый
0/1	0,3510	0,3547	20	490	Темно-синий

Спектры фотолюминесценции (рис. 2, а) для серии образцов, содержащих оба оксида (кривые 2–6), также обнаруживают резкое отличие от стекол, содержащих только CeO_2 (кривая 1) и только TiO_2 (рис. 2, б). Для цериевых стекол можно выделить основную полосу поглощения при 415 нм и более слабую при 480 нм (рис. 3, а). Вследствие того что анизотропия в стеклянной матрице маловероятна, можно предположить, что в данном случае имеют место два состояния церия Ce^{3+} и Ce^{4+} . Однако из-за недостаточной восстанавливающей способности силикатной матрицы преобладает четырехвалентная форма церия Ce^{4+} . Для стекол, содержащих только диоксид титана (рис. 3, б) характерно наличие ярко выраженной полосы поглощения при 825 нм, относящейся к Ti^{3+} ионам [7]. В случае совместного присутствия оксидов церия и титана при мольных соотношениях от 1:3,0 до 1:6,5 вид спектров люминесценции достаточно сходен, но можно выделить две полосы поглощения для всех таких образцов с максимумами 460 ± 10 и 555 ± 10 нм и третью полосу (530 нм), наиболее интенсивную при больших содержаниях оксида титана. Сходный характер спектров означает общий механизм их возникновения, связанный с образованием комплексов, включающих $-Ce-O-Ti-$, в котором оба элемента находятся в четырехвалентном состоянии без заметного количества Ce^{3+} и Ti^{3+} ионов, которым соответствовали бы существенно отличные полосы. Полоса поглощения в области 550–560 нм характерна для ионов Ti^{4+} [5]. Для образцов при соотношении CeO_2/TiO_2 в пределах 1:3,0 – 1:3,9 обнаруживаются две полосы поглощения (рис. 3, в). При больших соотношениях CeO_2/TiO_2 до 1:6,5 появляется третья интенсивная полоса поглощения в области 530 нм (рис. 3, з). Это говорит о появлении новой химической формы церий-титанового соединения $-Ce-O-Ti-$. Однако валентное состояние Ti сохраняется близким к Ti^{4+} , поскольку иону Ti^{3+} отвечает существование более длинноволновой полосы поглощения и люминесценции.

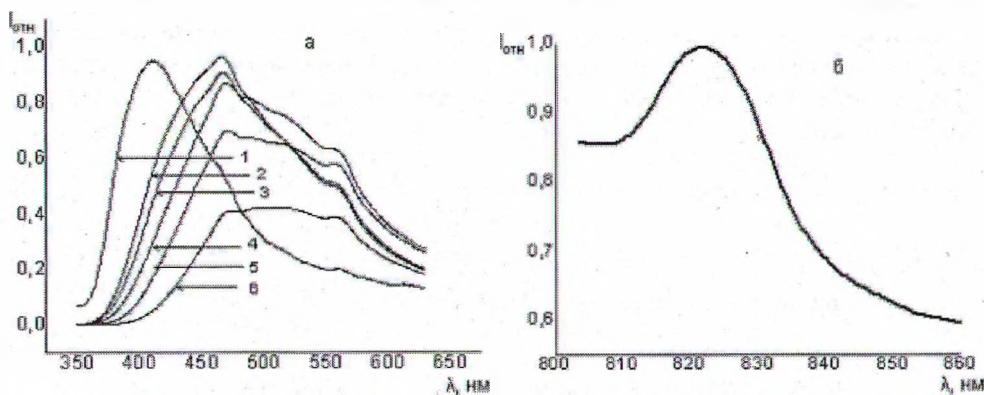


Рис. 2. Спектры люминесценции силикатных стекол при CeO_2/TiO_2 (мол.%): 1 – 0/1; 2 – 1/3,0; 3 – 1/3,9; 4 – 1/4,7; 5 – 1/5,6; 6 – 1/6,5 (а) и содержащих только TiO_2 (б)

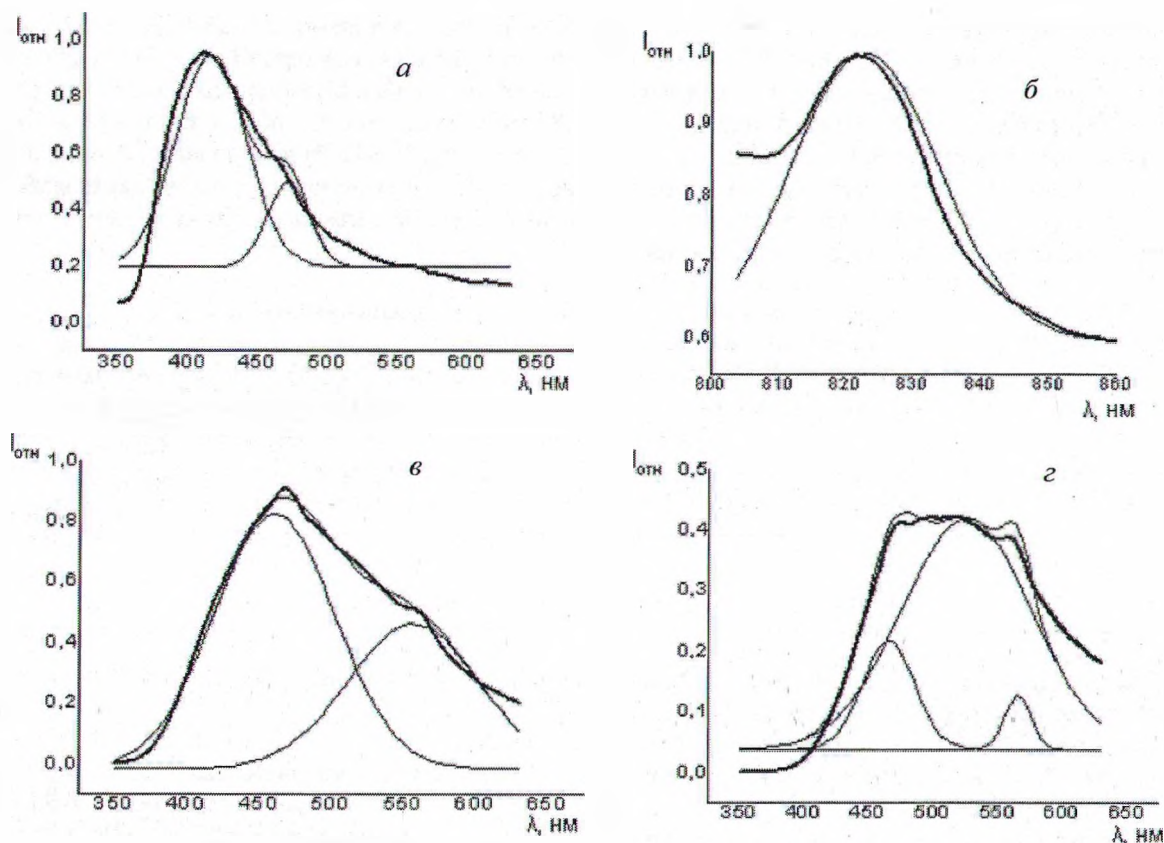


Рис. 3. Разложение спектров люминесценции на гауссовы компоненты для образцов при соотношении $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ (мол.%): а – 1/0; б – 0/1; в – 1/3,0; г – 1/6,5

Выводы. Исследовано влияние CeO_2 и TiO_2 на некоторые спектрально-люминесцентные характеристики силикатных стекол. Показано, что при совместном присутствии данных оксидов наблюдается окрашивающий эффект, сопровождающийся усилением окраски стекол и смещением основных полос поглощения в более длинноволновую часть спектра с увеличением концентрации TiO_2 при постоянном содержании CeO_2 . Доказано присутствие в силикатной матрице ионов Ce^{4+} и Ti^{4+} , обуславливающих формирование суммарного оптического поглощения. Оптические спектры поглощения, люминесценции и ЭПР указывают на отсутствие трехвалентных форм церия и титана в силикатном стекле либо на их незначительное содержание, несмотря на то что термодинамика данной системы [4] и высокотемпературные условия синтеза стекол (1450 °С) их допускают.

В целом, особенности оптических свойств исследуемых стекол можно связать с образованием сложных хромофорных центров окрашивания в матрице стекла, включающих Ce^{4+} и Ti^{4+} ионы.

Автор выражает признательность научному руководителю доктору технических наук профессору Н. М. Бобковой, кандидату химических наук, ведущему научному сотруднику НИИ физико-химических проблем БГУ В. С. Гурину и доценту кафедры физики полупроводников и наноэлектроники БГУ Н. И. Горбачук за помощь в подготовке статьи.

Литература

1. Бужинский И. М., Корягина Е. И., Суркова В. Ф. // Физ. и хим. стекла. 1978. Т. 4. № 1. С. 124–125.
2. Cerium. A guid to its role in chemical technology / published by Molycorp, Inc.–USA, 1995.
3. Богданова Г. С., Антонова С. Л., Джуринский Б. Ф. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. № 5. С. 943–948.
4. Xu S., Tang W., Huang W. // Journal of Non-Crystalline Solids. 1989. Vol. 112. P. 186–189.
5. Ходаковская Р. Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. М, 1978.
6. Арбузов В. И., Белянкина Н. Б. // Физика и химия стекла. 1990. Т.16. № 4. С. 593–604.
7. Батяев И. М., Леонов А. В // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 99. № 4. С. 606–608.

Summary

Spectral-fluorescent properties of the silicate glasses containing cerium and titanium oxides at various values are investigated and the analyses of possible structure formed chromophore are lead. Primary presences of ions Ce^{4+} and Ti^{4+} at silicate glasses are proved on the basis of absorption and luminescence spectrum. It is shown, that the contribution to formation of total optical absorption in the case of joint presence two ions (cerium and the titanium) surpasses the contribution of everyone them separately. It is drawn a conclusion on interrelation of optical properties researched glasses with formation of complexes in the glass matrix, including Ce^{4+} and Ti^{4+} ions. Such primary condition of cerium and the titanium ions has been confirmed also by method EPR. Presences of paramagnetic ions (Ti^{3+}) are fixed only in the case of glasses, doped TiO_2 without CeO_2 .

УДК 678.744 + 539.26

Л. Н. ФИЛИППОВИЧ

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ПЛЕНОЧНЫХ ПОЛЯРИЗАТОРОВ НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СВЕТОСТОЙКОСТЬ

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск

Введение. Одноосно ориентированные пленки из поливинилового спирта (ПВС), окрашенного дихроичным красителем класса азобензолазонафталина, являются эффективными пленочными поляризаторами [1]. Ранее было установлено, что свойства этих пленок существенно зависят от условий формирования анизотропной полимерной матрицы, и высказано предположение о том, что условия изготовления поляризационной пленки влияют на физическую структуру поливинилового спирта [1, 2].

В работе методом рентгеноструктурного анализа определены степень кристалличности и «эффективный» размер кристаллитов поливинилового спирта в зависимости от концентрации красителя в пленке и режима ее химической обработки в ходе одноосной ориентации. Знание этих параметров позволяет оценить степень «геометрического» порядка или беспорядка в расположении макромолекул и установить взаимосвязь между физической структурой полимера, оптическими свойствами и светостойкостью поляризатора [3].

Методика исследований. Дисазокраситель – натриевая соль 6-амино-4-гидрокси-3-[[2-метокси-4-[(4-сульфофенил)азо]-фенил]азо]-2-нафталинсульфокислоты (M_1) был получен по усовершенствованной известной методике [4], позволяющей избежать образования триазенов, а также продуктов их превращения [5].

Пленки отливали на стеклянных подложках из водного раствора, содержащего 10 мас. % поливинилового спирта (ПВС) марки «Moviol 28–99», 5 мас. % этилового спирта ректификаата, 2,8 мас. % глицерина (пластификатора) и исходный краситель, как описано в работе [3]. Одноосную вытяжку пленок проводили в воде, 1 %-ном растворе сульфата магния ($MgSO_4$) и 4 %-ном растворе борной кислоты (H_3BO_3) (стадия химической обработки и одноосной ориентации пленки) при температуре $45^\circ C$. Степень вытяжки всех образцов была равна 4. Пленки сушили в растянутом состоянии в течение 1 ч в термошкафу при различных температурах (стадия термофиксации).

Запись рентгенограмм проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK_α -излучения (Ni-фильтр) при одинаковом расположении оси ориентации образца. Напряжение на трубке составляло 30 кВ, ток 10 мА. Скорость сканирования счетчика 1 град/мин. Спектры записывали на диаграммную ленту. Обработка спектра включала отделение фона, нахождение профиля аморфного рассеивания, определение положений пиков и вычисление интегральных интенсивностей.

Для установления профиля аморфного рассеивания использовали прием, разрешающий проводить его произвольным, но постоянным способом для данной серии измерений [6], а также методики, описанные в работах [7–9]. Нижнее основание получали проведением прямой, соединяющей точки дифракционной кривой при $2\theta = 8^\circ$ и 40° , принимая, что вклад аморфного гало на этих углах практически равен нулю. Верхнюю границу аморфного гало ограничивали кривой под кристаллическими пиками с максимумом при $2\theta = 13,5^\circ$. Интенсивность рассеивания в этой точке определяется главным образом аморфной фазой, поскольку, как следует из основных положений рентгеновского метода, между двумя кристаллическими пиками всегда есть точка, относящаяся к аморфному гало и высота которой пропорциональна количеству аморфной фазы [7,10].