



# БУЛЕТИНУЛ

АКАДЕМИЕЙ ДЕ ШТИИНЦЕ А РСС МОЛДОВЕНЕШТЬ

# ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

СЕРИЯ  
БИОЛОГИЧЕСКИХ  
И ХИМИЧЕСКИХ  
НАУК

6

1970

**БУЛЕТИНУЛ**

АКАДЕМИЕЙ ДЕ ШТИИНЦЕ А РСС МОЛОДОВЕНЕШТЬ

**ИЗВЕСТИЯ**

АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

СЕРИЯ  
БИОЛОГИЧЕСКИХ  
И ХИМИЧЕСКИХ  
НАУК

---

6

1970

РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ОТДЕЛ  
АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

## БОТАНИКА

М. Г. ЧУХРИН

### ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОР ОБОЛОЧЕК КЛЕТОК МЯКОТИ ПЛОДА АРБУЗА В ОНТОГЕНЕЗЕ

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Соловьев (главный редактор),  
респондент  
по редакцион-  
ским наукам  
В. И. Са-

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

Серия биологических и химических наук

Редактор И. Калякина. Художественный редактор В. Пашенцев. Технический редактор И. Попеску. Корректор С. Ревина.

Сдано в набор 1.XI 1970 г. Подписано к печати 10.XII 1970 г. Формат бумаги 70×108 $\frac{1}{4}$ . Печатных листов 6+5 вкл. Усл. печ. л. 8.83. Уч. изд. листов 9.26. Тираж 500. АБ12345. Цена 45 коп. Заказ 780. Бумага типографская № 2.

Редакционно-издательский отдел Академии наук Молдавской ССР Кишинев, I,  
проспект Ленина, 1.

Типография АН МССР, ул. Берзарина, 10.

Центральная научная  
библиотека

Морфологическое сходство пор клеток паренхимы мякоти различных плодов определяется принадлежностью клеток к одному и тому же типу основной ткани с одинаковым физиологическим назначением [1, 4, 9, 12]. Известно [6, 18, 21], что в процессе онтогенеза клеток паренхимы общее число пор, как правило, не изменяется, а происходит растягивание интервалов между поровыми просветами. Возрастает размер пор, изменяется частично их очертание.

В связи с этим возникла задача проверить эти положения на примере сочной паренхимы мякоти столового арбуза. Интересно было изучить характер изменения пор в оболочках клеток мякоти в процессе индивидуального развития плода и одновременно проследить становление просветов простых и множественных пор. Для этого использовали плоды следующих размеров по диаметру: 1,5; 2,5; 3,5; 7; 10 см и зрелые. Для срезов брали только мякоть, расположенную возле брюшных центральных проводящих пучков [5]. Срезы готовили от руки толщиной 10—15—30 мк. Затем их промывали в спирте и помещали в каплю хлор-цинк-йода на 4—24 часа [3, 8]. При действии хлор-цинк-йода целлюлозные оболочки приобретали сине-фиолетовый цвет, а поры оставались в виде просветов. Для этих же целей применяли красители: конго красный и кристалл-виолет [17, 19]. Срезы погружали в несколько капель 2%-ного водного раствора конго красного или кристалла-виолета, после чего сразу промыли в проточной воде.

При окрашивании конго красным клеточные оболочки приобретали оранжево-красный цвет, а при обработке кристалл-виолетом — темно-синий, а поры, как и в первом случае, были видны в виде просветов. Препараты просматривали в обычном микроскопе (МБР-3). Для сравнительной проверки морфологических особенностей пор использовали, кроме обычного микроскопа, поляризационный микроскоп (МП-8) и фазово-контрастное устройство (КФ-1). Для фотографирования пользовались фотонасадкой МФН-3. Рисовали при помощи РА-4 на уровне рабочего стола.

Изучение морфологии пор клеток мякоти плода арбуза в онтогенезе показало, что все разнообразие пор на всех стадиях развития клетки сводится к двум большим группам: множественным и одиночным простым. Морфологически различаются следующие категории и вариации пор (рис. 1):

- 1) по очертанию просвета: круглые, полукруглые, овальные, эллиптические и многоугольные;
- 2) по численности: одиночные и групповые. Поры, собранные в

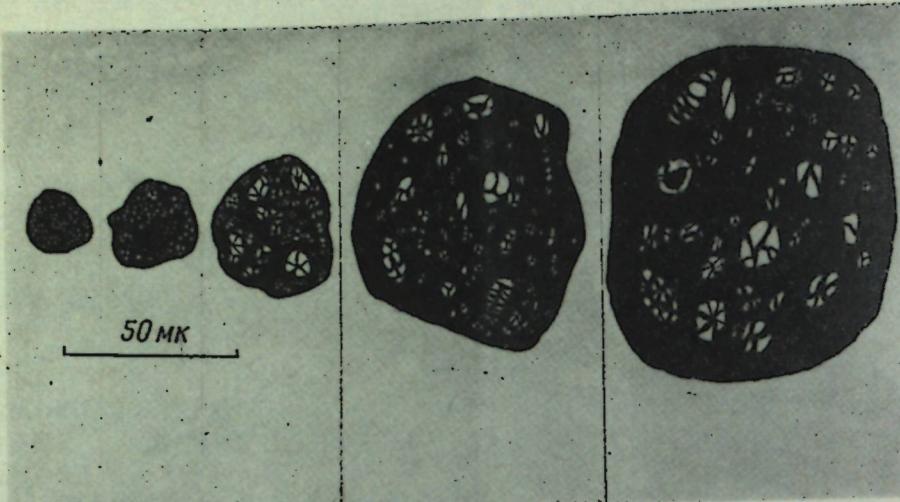


Рис. 1. Морфология пор на одной стороне клеточной оболочки сочной паренхимы плода столового арбуза в процессе онтогенеза

группы по характеру их расположения, могут быть сближенными и множественными.

А. Сближенные поры могут быть:

- в зависимости от числа просветов попарно сближенные, сближенные по три и более;
- в зависимости от ориентации просветов могут иметь следующие расположения: линейное, полукруговое, круговое, спиральное и очередное.

Б. Множественные поры по характеру сложения могут быть супротивными и собственно множественными:

- супротивные поры бывают равновеликими, если оба просвета одинаковы, и неравновеликими при разной величине просветов;
- собственно множественные поры по характеру расположения перекладин могут быть с поперечными и радиальными перекладинами. Поперечные перекладины бывают прямыми и косыми, а также зигзагообразными. Приведенные данные подтверждают разработанную классификацию простых пор паренхимы на примере плодов сем. тыквенных [6, 7].

При изучении морфологии пор в онтогенезе плода выяснилось, что количество простых пор клеток паренхимы не изменяется, а изменяется лишь расстояние между поровыми просветами. Такую же закономерность наблюдали у клеток корня лука [20], на примере паренхимы стебля элодеи [21] и у клеток коры омелы [19].

Одновременно с увеличением плода и размеров клеток увеличиваются размеры поровых просветов (табл. 1.). При этом замечено, что возрастает число и размер множественных пор. Число одиночных пор уменьшается (табл. 2).

В процессе увеличения размеров плода наблюдаются следующие изменения морфологии пор оболочек клеток паренхимы: у плода с диаметром 1,5 см почти все поры одиночные, разбросанные, поровые поля отсутствуют. Поровые просветы очень маленькие, округлого очертания (рис. 1, 2, а).

У плода величиной 2,5 см встречаются, кроме круглых, овальные и эллипсоидальные просветы. Просветы выступают уже более отчетливо, частично замечена линейная и полукруговая ориентация пор

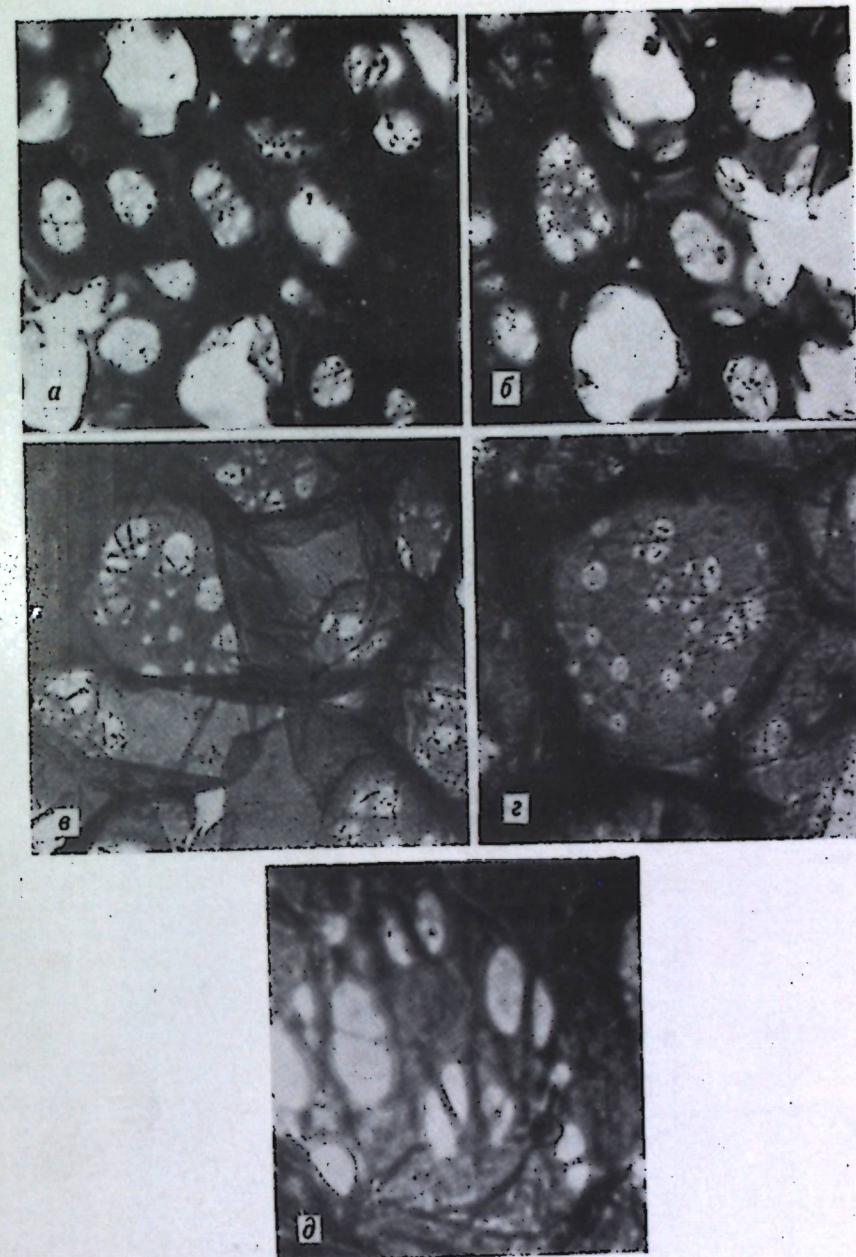


Рис. 2. Последовательные изменения морфологии пор оболочки клеток сочной паренхимы у плодов разного размера:  
а - 1,5 см, б - 2,5 см, в - 3,5 см, г - 7,0 см, д - 10 см ( $\times 1500$ )

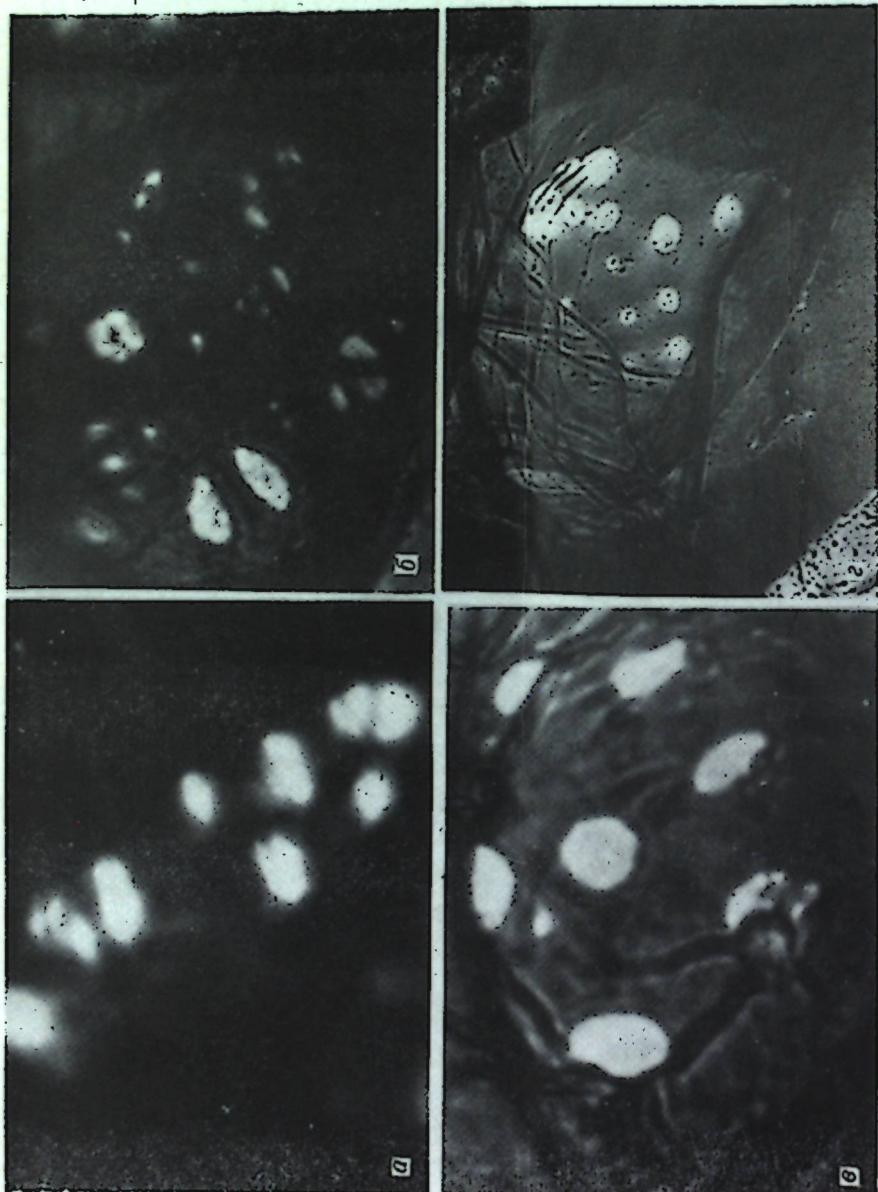


Рис. 3. Морфология пор оболочки сочной паренхимы зрелого плода столового арбуза при разной обработке и различных приемах микроскопирования: *a* — хлорцианик-йод по Новопокровскому (1911); *b* — 2%-ный водный раствор кристалло-виолета по Круглу (Kruil, 1960); *c* — 2%-ный водный раствор конго красного по Фридману и Надь (Frydvalsky, Nady, 1956); *d* — водный раствор конго красного и фазовый контраст ( $\times 1500$ )

(рис. 1; 2, б). Паренхимные клетки у плода диаметром 3,5 см отличаются большим наличием множественных пор и поровых просветов. Лучше выявляется и ориентация последних. В пределах множественных пор отчетливо выступают перекладины и их ориентация легче определяется (рис. 1; 2, в, г).

Таблица 1

Показатели изменения размеров поровых просветов оболочек клеток в процессе увеличения размеров плода

Величина плодов (диаметр), см	Величина клеток, мк	Величина поровых просветов, мк
1,5	30	1,2
2,5	55	2,3
3,5	70	4,2
7,0	350	6,2
10	420	8,2
зрелый	500	10,9

Таблица 2

Показатели изменения размеров поровых полей оболочек клеток в процессе увеличения размеров плода

Величина плодов (диаметр), см	Величина клеток, мк	Величина поровых полей, мк
1,5	30	3,8
2,5	55	6,6
3,5	70	15,0
7	350	56,0
10	430	84,0
зрелый плод	500	93,0

С увеличением размера плода до 7 см в диаметре множественных пор в оболочках становится больше. Появляются и сложные множественные поры, так называемые «ступенчатые». Ориентация поровых просветов и перекладин внутри множественных пор довольно четкая. Расстояние между поровыми просветами возрастает (рис. 1, 2). Следует подчеркнуть, что число поровых просветов и частично размер пор на этой стадии не изменяются. У плодов с диаметром 10 см и более также нетрудно обнаружить увеличение числа множественных пор, равно как и увеличение размера поровых просветов и расстояния между ними. Выступают хорошо и поровые поля. Число ступенчатых множественных пор значительно увеличивается благодаря усложнению их организации (рис. 1, 2, д). Замечено, что с увеличением размеров плода лучше проявляется расположение и ориентация множественных пор, а также поровых полей.

Выяснено, что по мере становления плода происходит окончательное оформление контура просветов и наблюдается сходная ориентация простых и множественных пор в одном направлении по отношению к оси клетки.

#### Обсуждение результатов

Полученные данные и их сопоставление с результатами других авторов, позволяют кратко обсудить некоторые особенности морфологии пор и их становления, а также методику приготовления препаратов для выявления просветов.

Все приемы микроскопического анализа показали одно и то же разнообразие пор. Говоря о становлении поровых просветов, необходимо указать, что изменения, происходящие в онтогенезе клеток, затрагивают главным образом, размеры и категорию пор, а также интервалы между ними. Если с увеличением плода общее число пор не изменяется подобно клеткам паренхимы вегетативных органов [19, 20, 21], то число множественных пор и поровых полей возрастает. Это да-

ет основание полагать, что, ио-видимому, одновременно с возрастанием размеров клеток одиночные поры превращаются в множественные, а некоторые множественные образуют поровые поля. Следовательно, поровые просветы не возникают вновь, а происходит дифференциация и усложнение уже существующих одиночных пор. Это подтверждается, во-первых, сохранением общего числа просветов, во-вторых; увеличением поверхности клеточной оболочки, которое происходит за счет разрастания интервалов между порами и только частично за счет расширения просветов. Интересно отметить также факт, установленный Вильсоном [21], что при делении клеток общее число пор материнской клетки распределяется поровну между дочерними клетками.

Проведенные нами исследования показали, что с увеличением интервалов между просветами увеличивается их площадь, так как у крупных клеток плотные утолщенные участки оболочки, лишенные пор, занимают больше места, чем у молодых клеток незрелых плодов (рис. 1). Это приводит нас к выводу, что при росте оболочек клеток в поверхности разрастание осуществляется в основном за счет межпоровых участков.

По методике препарирования оболочек клеток паренхимы можно высказать некоторые соображения. До настоящего времени большинство авторов [1, 4, 6, 7, 9, 12] для выявления пор в оболочках паренхимы использовали реактив хлор-цинк-йод. Однако в работе Фридвалинского и Надь [18] указывается, что для выявления пор у гигантских клеток *Capsicum annuum* применялся краситель конго красный. Крулл [19] для выявления пор в оболочках клеток паренхимы *Viscum album* использовал кристалл-виолет. Применение тех или иных реактивов имеет определенное значение, так как это отражается на форме просветов (рис. 3, а, б, в, г).

В исследованиях по изучению пор клеток паренхимы мякоти плода арбуза мы использовали реактив хлор-цинк-йод, а также красители конго красный и кристалл-виолет. Обнаружено, что при действии хлор-цинк-йода и кристалл-виолета поровые просветы выступают, как правило, контрастными, округлыми, иногда без перекладин, но с хорошо различимыми контурами просветов и перекладин внутри множественных пор. В большинстве случаев лучше заметны и углы пор при полигональном очертании последних. Обработка хлор-цинк-йодом позволяет лучше видеть поры и в фазово-контрастном микроскопе. Однако перекладины множественных пор теряются и контуры пор выглядят более округлыми, чем при других способах микроскопирования.

\* \* \*

Таким образом, изучение морфологии пор клеток оболочек мякоти плода арбуза в онтогенезе позволило прийти к следующим выводам: число пор в оболочках клеток паренхимы плода арбуза в основном не изменяется. Увеличиваются поровые просветы и интервалы между ними. Происходит возрастание количества множественных пор и уменьшается число одиночных. С увеличением плода лучше выявляется расположение и ориентация одиночных и множественных пор. Увеличиваются поровые поля и их количество.

В заключение выражаю благодарность за руководство работой и обсуждение материала доктору биологических наук Б. Т. Матиенко.

## ЛИТЕРАТУРА

- Баранецкий О. Б. Тр. С.-Петербург. об-ва естествоисп., 17, 1, 1866.
- Гуляев В. А. В кн.: «Руководство по цитологии», т. I, М., изд-во «Наука», 1965.
- Дженсен У. Ботаническая гистохимия. М., «Мир», 1965.
- Коадэ В. С. Известия АН МССР, серия биол. и хим. наук, № 2, 1968.
- Матиенко Б. Т. Труды БИН им. В. Л. Комарова, серия 7, 1957.
- Матиенко Б. Т. Сравнительная анатомия и ультраструктура плодов тыквенных. Автореф. докт. дисс. Киев, 1967.
- Матиенко Б. Т. Сравнительная анатомия и ультраструктура плодов тыквенных. Кишинев, изд-во «Карти Молдовеняскэ», 1969.
- Новопокровский И. В. Изв. Имп. СПб. сада. 1911.
- Ротару Г. И. Известия Академии наук МССР, серия биол. и хим. наук, № 3, 1969.
- Селяев Р. К. Транспорт веществ в растительных клетках. М., «Наука», 1969.
- Чавчавадзе Е. С. и Худайбеков Р. Узб. биол. журн., № 4, 1960.
- Чебану Е. М. Сб.: «Структурная ультраструктура плодов», Кишинев, «Карти Молдовеняскэ», 1967.
- Яценко-Хмелевский А. А. Основы и методы анатомического исследования древесины. М., изд-во «Наука», 1954.
- Яценко-Хмелевский А. А., Чавчавадзе Е. С. Бот. журн., 48, 12, 1963.
- Вöhmer H. Planta, 51, 321, 1958.
- Frey-Wyssling A. A. Die planzliche Zellwand.. 1959.
- Fridvalsky L., Lavres B., Negy T. Botanikai kozlemények, 51, 4, 1964.
- Fridvalsky L., Nagy J. Acta agronomica Acad. scient. hungaricae. XV, 1—2, 1966.
- Krull R. Planta, 55, 5, 1960.
- Scott E. M., Hammer K. C., Baker E., Bowler E. Amer. J., 43, 313—324, 1956.
- Wilson K. Internat. review of cytology, 17, 1964.

М. А. НЕГРУ, В. И. САБЕЛЬНИКОВА, В. М. ШАЛАРЬ

## РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОДОРОСЛЕЙ В ПОЧВАХ МОЛДАВИИ

Почвенная альгология является молодой отраслью почвенной микробиологии. Водоросли способны развиваться в самых разнообразных экологических условиях, характеризующихся различной степенью увлажнения, освещения и температуры. Как и другие микроорганизмы, они имеют широкое распространение в почвах и способны нормально вегетировать как на поверхности, так и на ее глубине [8].

В результате многочисленных исследований установлено, что среди почвенных водорослей встречаются такие типы, как зеленые, желтозеленые, синезеленые и диатомовые. Представители их под влиянием физико-географических условий обособляются в сообщества водорослей, характерные для различных типов почвы [1].

С каждым годом водоросли находят все более и более широкое применение в народном хозяйстве. Для сельского хозяйства особый интерес представляют водоросли из типа *Cyanophyta*, способные усваивать атмосферный азот и обогащать им почву, а также накапливать различные биологически активные вещества — витамины, стимуляторы роста, антибиотики.

Цель наших исследований — изучить распространение, видовой состав и некоторые физиологические особенности водорослей в почвенно-климатических условиях Молдавии.

Объектом нашего изучения были разнообразные почвы Молдавии: черноземные — обычновенный и карбонатный; ксерофитолесной (лес и черноземные — серая, темно-серая, бурая (лес и пашня) и пойменные). Среди черноземных почв анализировали как богарные, так и орошающие участки.

### Методика исследований

Образцы отбирались совместно с почвоведами (Институт почвоведения и агрохимии МСХ МССР им. Н. А. Димо) один раз в сезон на глубине 0—25 см на стационарных участках, характерных для определенных почв. Для изучения распределения водорослей по глубинам образцы отбирали по генетическим горизонтам (до 1 м). Методика отбора и обработки образцов общепринятая [2].

Для изучения широты распространения видового состава водорослей в изучаемых почвах были использованы два метода культивирования: чашечные культуры со стеклами обрастаания и водные культуры.

Чашечные культуры наиболее близки к естественным условиям и позволяют выявить в свежих образцах почвы уже через два-три дня разрастание водорослей, что указывает на вегетирующее состояние определенных видов водорослей в данный момент в анализируемой почве.

Водные культуры выращивали на питательной среде М. С. Таха [7], которую разливали в стерильные колбочки Эрленмейера (емкость 100 мл) по 60 мл, затем стерилизовали и засевали по 1—2 г почвы исследуемого образца.

Видовой состав изучали в течение 3—4 месяцев через месячные промежутки времени.

Если чашечные культуры дают возможность выявить массовые виды водорослей в почве, то в водных культурах обнаруживаются и те виды, которые в почве находятся в покоящейся форме. Таким образом, два метода культивирования водорослей дополняют друг друга и дают возможность наиболее полно изучить видовой состав.

### Результаты исследований

Почвенный покров Молдавской республики в связи с неоднородностью геоморфологического строения ее территории, а также разнообразием материнских пород, растительности и климатических условий, пестрый и сложный [3, 4, 5].

В различных почвенно-климатических условиях Молдавии нами было выявлено и определено 97 видов и форм водорослей, в том числе: синезеленых (*Cyanophyta*) — 44; зеленых (*Chlorophyta*) — 20; желто-зеленых (*Xanthophyta*) — 10; диатомовых (*Bacillariophyta*) — 23. В различных типах почв Каларашского района П. А. Обух и другие [6] обнаружили 71 вид водорослей.

Наши исследованиями установлено широкое распространение водорослей в различных почвах республики; они найдены в черноземах — карбонатных, обычновенных, ксерофитолесных; лесных — серых и бурых; пойменных; причем как на обрабатываемых участках, так и в лесу.

В пойменных почвах водоросли обнаружены в наибольших количествах (до 900 тыс. клеток в 1 г почвы) и выявлен наиболее интенсивный их рост (на вторые — третий сутки после посева в лабораторных условиях).

В лесных серых, темно-серых и бурых обрабатываемых почвах во-

доросли встречались в количестве 8—10 тыс. клеток на 1 г почвы; рост их наблюдается на седьмые — десятые сутки после посева.

В подтипах черноземных почв водоросли развиваются слабее, чем в других анализируемых нами типах почв. Рост их в лабораторных условиях наблюдается через 1—2 месяца после посева. В 1 г почвы обнаруживается 2—5 и в редких случаях 50—80 тыс. клеток. На орошаемых черноземных почвах содержание водорослей увеличивается до 400 тыс. клеток в 1 г почвы и интенсивность их роста возрастает по отношению к неорошающим.

Обработка почвы оказывает существенное влияние на рост, развитие и видовое разнообразие водорослей.

Изучение распространения водорослей по глубинам показало, что наибольшее их количество и значительное разнообразие по видовому составу наблюдается в пахотном слое почв. Во всех анализируемых почвах водоросли обнаруживаются до 40—50 см, в редких случаях (1—2 вида) до 1 м.

Данные таблицы показывают различия в количестве видов и соотношении между систематическими группами в анализируемых нами почвах.

Наибольшее количество видов обнаружено в пойменных почвах. А именно: 40 видов синезеленых, среди которых преобладающими видами были *Nostoc muscorum*, *Anabaena oscillarioides*, *Oscillatoria brevis*, *Spirulina jenneri*, 23 вида диатомовых, из которых наиболее часто встречающимися были *Navicula atomus*, *Diatoma vulgare*, *Nitzschia denticula*.

В орошаемых черноземных почвах наблюдалось также большое разнообразие видов. Под лесом выявлены водоросли из группы зеле-

Соотношение между систематическими группами водорослей в почвах Молдавии

Тип водорослей	Лесные						Черноземные						Пойменные	
	Лес			Пашня			Лес			Пашня				
	Бурая	Серая	Темно-серая	Бурая	Серая	Темно-серая	Ксерофитный	Ксерофитный	Карбонатный	Обыкновенный	Карбонатный	Орошающийся		
<i>Cyanophyta</i>	5	4	4	14	15	13	5	7	6	6	31	40		
<i>Chlorophyta</i>	7	12	10	10	12	11	8	8	9	10	14	15		
<i>Xanthophyta</i>	4	3	5	5	4	3	6	8	7	6	8	9		
<i>Bacillariophyta</i>	3	4	4	7	8	7	4	8	8	8	18	23		
Всего . . .	19	23	23	36	39	31	23	31	30	30	70	87		

ных (*Chlorophyta*) и желтоzelеных (*Xanthophyta*), среди которых часто встречаются такие виды как *Chlorella vulgaris*, *Chlamidomonas elliptica*, *Chlorococcum humicola*, *Pleurochloris magna*.

Обработка лесных почв приводит к увеличению количества видов желтоzelеных водорослей, особенно мелких одноклеточных форм, таких как *Monodus*, *Pleurochloris*. В этих почвах интенсивнее, чем в почвах из-под леса, развивались синезеленые водоросли порядка *Nostocales*, в частности виды *Nostoc muscorum*, *Anabaena cylindrica*, особенно *Cylindrospermum majus*; из зеленых водорослей преобладали нитчатые из порядка *Ulothrichales*, в частности *Hormidium*, а также *Microspora*.

В черноземных почвах преобладают водоросли из группы *Chlorophyta* и *Bacillariophyta*, среди которых встречаются такие виды как

*Microspora tumidula*, *Botriodopsis eriensis*, *Heterodendron squarrosum*,  
*Synedra tenera*, *Pinnularia major*.

Анализ всех проведенных исследований позволяет отметить, что во всех анализируемых почвах Молдавии весьма часто обнаруживались азотфикссирующие синезеленые водоросли.

### ЛИТЕРАТУРА

- Болышев Н. В. Водоросли и их роль в образовании почв. Изд. МГУ, 1968, стр. 13—15.
- Голлербах М. М. и Штина Э. А. Почвенные водоросли. Л., «Наука», 1969, стр. 21—35.
- Канивец И. И. и Никитюк М. И. Почвенные районы Молдавской ССР, их сельскохозяйственное использование. Кишинев, 1955, стр. 25—30.
- Крупеников И. А. Известия АН СССР, № 6 (72); 45—51, 1960.
- Крупеников И. А. Первая научная сессия АН МССР. Кишинев, 1962, стр. 74—85.
- Обух П. А., Балабанова Г. Г., Беженарь П. А., Мацюк Б. А. Материалы IV конф. молодых ученых Молдавии, 1966, стр. 77—80.
- Таха М. С. Микробиология, 32, 4, 6, 1963.
- Штина Э. А. Сб.: Современное состояние и перспективы изучения почвенных водорослей в СССР. Киров, 1967, стр. 3—23.

И. Г. КОМАНИЧ

### ГИБРИДИЗАЦИЯ ГРЕЦКОГО ОРЕХА С ДРУГИМИ ВИДАМИ РОДА *JUGLANS* В УСЛОВИЯХ МОЛДАВИИ

Отдаленной гибридизации принадлежит большая роль в улучшении существующих и создании новых форм растений. Крупные достижения И. В. Мичурина [13] и Л. Бербанка [1] в значительной мере определяются широким применением отдаленной гибридизации растений. Н. И. Вавилов [2] считал, что самые увлекательные и наиболее дерзкие задачи практической селекции могут быть решены путем применения отдаленной гибридизации. Отдаленная гибридизация позволяет получить нередко совершенно определенные ответы на вопрос о том, каким путем произошли те или иные виды и в каких генетических отношениях они находятся [18, 20].

В связи с тем, что внутрисортовые скрещивания, проводящиеся на протяжении столетий, в значительной мере исчерпали свои потенциальные возможности в отношении важнейших признаков — зимостойкости, устойчивости к вредителям и болезням, урожайности и др., введение в скрещивание диких видов плодовых, наряду с использованием искусственного мутагенеза, является важнейшим методом в селекционной работе [19].

Селекция грецкого ореха ведется в основном методом отбора лучших форм из местных популяций. Так, в среднеазиатских и закавказских республиках, в Молдавии, Белоруссии, а также в различных областях Украины и Российской Федерации выделено и описано, как свидетельствуют литературные данные, около 300 форм грецкого ореха. Но широкое распространение в производстве получила лишь незначительная часть из них. В меньшей мере применяется метод межсортовой гибридизации грецкого ореха [16, 34, 37].

Грецкий орех недостаточно морозоустойчив, а также страдает от некоторых болезней и вредителей. Поэтому применение отдаленной гибридизации для обогащения генотипа грецкого ореха и получения новых ценных форм для целей плодоводства нам кажется целесообразным и актуальным.

Естественная гибридизация видов рода *Juglans* наблюдается довольно часто [3, 4, 8, 12, 29, 30, 31, 32, 38]. Искусственной отдаленной гибридизации орехов посвящен ряд работ [1, 7, 9, 11, 13—16, 21—28, 33, 36]. Необходимо отметить, что в СССР в области отдаленной гибридизации видов ореха многое достигнуто, и в этом отношении наша страна занимает передовые позиции. На большом материале доказана высокая скрещиваемость видов рода *Juglans* между собой и возможность получения плодовитых и жизнеспособных гибридов. Получены гибриды, обладающие явным гетерозисом и высокой зимостойкостью. Однако до сих пор как у нас, так и за рубежом получено очень мало отдаленных гибридов, совмещающих полезные признаки диких видов — морозоустойчивость, иммунность, плодовитость и высокие качества плодов и древесины грецкого ореха. Чаще всего наблюдается доминирование нежелательных признаков диких видов. Следовательно, этот вопрос требует дальнейшей разработки.

Первые скрещивания между грецким орехом и другими видами рода *Juglans* нами начаты в 1963 г., а в более широких масштабах эту работу стали проводить с 1965 г. Однако в первые годы потребовалось уточнение методики скрещивания в климатических условиях Молдавии. И только начиная с 1967 г. стали получать удовлетворительные урожаи гибридных плодов.

В Молдавии грецкий орех обычно цветет в конце апреля — начале мая [5], но в разные годы сроки цветения смещаются в ту или другую сторону. Так, в 1965 г. цветение началось 17—18 мая, а в следующем, 1966 г., цветение тех же форм наступило 21—24 апреля (т. е. разница составляет 24—26 дней). Поздно наступило цветение также в 1969 г. В 1967 и 1968 гг. наблюдались средние сроки цветения.

Во время цветения и в последующий период, пока цветки для скрещивания находятся в изоляторах, температура воздуха бывает довольно высокой и оказывает большое влияние на завязывание плодов. Максимальная температура воздуха достигает иногда 32—34°C. В изоляторах же (пергаментные мешки), по нашим измерениям, в полуденные безветренные часы температура достигает 40—42°, что на 9,5° выше наружной. В жаркие, но ветреные периоды температура в изоляторах на 3—5° выше, чем снаружи. Такие высокие температуры, несомненно, оказывают отрицательное влияние на завязывание плодов. Кроме того, нужно отметить, что грецкий орех плохо переносит изоляцию. Листья и плодики недоразвиваются, желтеют, а потом даже после удаления изоляторов опадают. По этой причине в первые годы в нашей работе наблюдалось массовое опадение завязей в период снятия изоляторов и некоторое время после этого. В связи с этим стали испытывать различные виды и размеры изоляторов: матерчатые и пергаментные мешки, ватные тампоны. Наиболее приемлемыми в наших условиях оказались пергаментные мешки следующих размеров: 35 см × 50 см; 40 см × 60 см; реже — 40 см × 80 см в зависимости от величины ветки. Использование изоляторов меньших размеров приводило к угнетению ветки и последующему опаданию листьев и завязей. Матерчатые изоляторы стоят дороже и менее удобны в работе. Ватные тампоны плохо предохраняют рыльца от опыления и особенно непригодны в дождливую погоду. Очень важно в наших условиях было сократить до минимума время нахождения завязей в изоляторах. Так, в 1963—1966 гг. изоляторы находились на ветках 18—20 дней, а в 1967—1969 гг. — 11—13 дней.

Опыление производилось преимущественно свежесобранный пыльцой, так как не было полной уверенности в ее пригодности в случае хранения более продолжительное время. Наши попытки проращивать пыльцу ореха в искусственных условиях не увенчались успехом. При наличии большого числа деревьев всегда можно найти два дерева с одновременным цветением: у одного компонента — мужских соцветий, а у другого — женских.

Изоляторы изготавливались так, чтобы оба конца их оставались незащитными, при изоляции один конец завязывали на ветке, как обычно, а другой (более отдаленный от вертикальной оси дерева) складывали «гармошкой» и завязывали шпагатом. При самом опылении изолятор не снимали с ветки, а раскрывали его с наружного конца, наклоняли ветку так, чтобы верхушка была направлена вниз, поскольку случайное попадание неизвестной пыльцы в изолятор, а возможно, и на рыльце, менее вероятно снизу, чем сверху или сбоку. Потом пыльцу наносили на рыльце при помощи кисточки с длинной ручкой так, чтобы кончик кисточки не касался его, и легким ударом указательного пальца по ручке кисточки пыльца стряхивалась на рыльце.

Результаты скрещиваний по годам представлены в табл. 1. Обращает на себя внимание плохая всхожесть гибридных семян. Некоторая часть семян портилась при стратификации, но большая часть оказалась невсхожей. Низкая всхожесть гибридных семян орехов отмечалась и раньше в работах других исследователей [11, 15].

Таблица 1

Количество опыленных цветков и полученных плодов и сеянцев

Показатель	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1959	Итого
Количество опыленных цветков	241	254	322	671	586	1110	1761	4945
Количество полученных плодов	3	2	7	5	42	61	151	274
Количество сеянцев первого года	0	0	0	0	21	21	—	45
Количество сеянцев второго года	0	0	0	0	20	—	—	20

В скрещиваниях участвовали растения диких видов, произрастающих в экспозициях дендрария (зав. Б. Г. Холоденко) Ботанического сада АН МССР: *J. nigra* L., *J. manshurica* Max., *J. cinerea* L., *J. sieboldiana* Max., с одной стороны, и 11 местных форм *J. regia* L. — с другой.

При подборе пар для скрещивания основывались на представлении, что вид является целостным комплексом систем [2] и стремились охватить возможно полнее разнообразие «наличного состава вида» (грецкого ореха). Работе по отдаленной гибридизации предшествовало изучение разнообразия местных форм грецкого ореха с установлением амплитуды варьирования отдельных признаков [10]. Было выявлено, что форма Б-36 имеет пленчатую скорлупу, а форма Б-17 — толстую скорлупу; форма Б-30 имеет мелкие плоды, форма Б-18 — крупные; форма Б-2 является раноцветущей, формы Б-30 и Б-14 — более поздноцветущие и т. д. Уточнение методики скрещивания в наших условиях и завершение работ по изучению формового разнообразия местного грецкого ореха позволят в будущем составить более четкий план скрещиваний с охватом большего размаха амплитуды варьирования признаков и большего разнообразия форм.

Таблица 2

Варианты и результаты скрещиваний грецкого ореха с другими видами рода *Juglans*

Материнское растение	Отцовское растение												Всего		
	<i>J. nigra</i> L.			<i>J. manshurica</i> M.			<i>J. cinerea</i> L.			<i>J. sieboldiana</i> M.			Получено плодов	Получено цветков	
	Опылено	Получено	Получено	Опылено	Получено	Получено	Опылено	Получено	Получено	Опылено	Получено	Получено			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
<i>J. regia</i> L. Б-6 . .	—	—	—	47	11	23,4	—	—	—	49	3	6,0	96	14	14,5
<i>J. regia</i> L. Б-7 . .	29	1	3,4	70	14	20,0	26	8	30,7	44	3	6,8	169	26	15,3
<i>J. regia</i> L. Б-14 . .	34	0	0,0	27	0	0,0	15	0	0,0	23	0	0,0	99	0	0,0
<i>J. regia</i> L. Б-17 . .	31	0	0,0	58	0	0,0	84	2	2,3	49	0	0,0	222	2	0,9
Итого . .	94	1	1,0	202	25	12,3	125	10	8,0	165	6	3,6	566	42	7,1
<i>J. regia</i> L. Б-6 . .	39	1	2,5	27	0	0,0	42	0	0,0	32	0	0,0	140	1	0,7
<i>J. regia</i> L. Б-7 . .	48	6	12,5	73	7	9,5	48	14	29,1	60	20	33,3	229	47	20,5
<i>J. regia</i> L. Б-2 . .	—	—	—	31	3	9,6	31	0	0,0	—	—	—	62	3	4,8
<i>J. regia</i> L. Б-14 . .	86	0	0,0	—	—	—	18	0	0,0	—	—	—	104	0	0,0
<i>J. regia</i> L. Б-17 . .	—	—	—	36	0	0,0	53	1	1,8	111	6	5,4	200	7	3,5
<i>J. regia</i> L. Б-24 . .	28	0	0,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28	0	0,0
<i>J. regia</i> L. Б-30 . .	37	0	0,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37	0	0,0
Итого . .	238	7	2,9	167	10	6,0	192	15	7,8	203	26	12,8	800	58	5,2
				<i>J. regia</i> L. Б-10			<i>J. regia</i> L. Б-21			<i>J. regia</i> L. Б-36			<i>J. regia</i> L. Б-37		Всего
<i>J. cinerea</i> Max . .	—	—	—	54	5	9,2	99	8	8,0	—	—	—	153	13	8,4
<i>J. cardiformis</i> Max . .	80	0	0,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80	0	0,0
<i>J. sieboldiana</i> Max . .	77	2	2,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	77	2	2,6
Итого . .	157	2	1,3	54	5	9,2	99	8	8,0	—	—	—	310	15	4,8
				<i>J. nigra</i> L.			<i>J. manshurica</i> M.			<i>J. cinerea</i> L.			<i>J. sieboldiana</i> M.		
<i>J. regia</i> L. Б-2 . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	57	15	26,3	57	15	26,3
<i>J. regia</i> L. Б-6 . .	45	0	0,0	48	2	4,1	—	—	—	—	—	—	93	2	2,1
<i>J. regia</i> L. Б-7 . .	113	1	0,8	139	7	5,0	125	15	12,0	134	12	8,9	511	35	6,8
<i>J. regia</i> L. Б-14 . .	32	0	0,0	37	5	13,5	58	7	12,0	—	—	—	127	12	9,4
<i>J. regia</i> L. Б-17 . .	62	0	0,0	77	0	0,0	12	0	0,0	70	13	18,5	221	13	5,9
<i>J. regia</i> L. Б-18 . .	—	—	—	53	5	9,4	—	—	—	—	—	—	53	5	9,4
<i>J. regia</i> L. Б-24 . .	—	—	—	21	0	0,0	—	—	—	—	—	—	21	0	0,0
<i>J. regia</i> L. Б-30 . .	—	—	—	74	20	27,0	79	5	6,4	—	—	—	153	25	16,3
<i>J. regia</i> L. Б-37 . .	—	—	—	69	1	1,6	—	—	—	—	—	—	60	1	1,6
Итого . .	252	1	0,4	509	40	7,8	274	27	9,8	261	40	15,3	1296	108	8,3
				<i>J. regia</i> L. Б-10			<i>J. regia</i> L. Б-24			<i>J. regia</i> L. Б-36			<i>J. regia</i> L. Б-37		
<i>J. cinerea</i> L . .	—	—	—	—	—	—	110	7	6,3	100	5	5,0	210	12	5,7
<i>J. manshurica</i> Max . .	—	—	—	56	7	12,5	—	—	—	—	—	—	56	7	12,5
<i>J. sieboldiana</i> Max . .	93	12	12,8	—	—	—	106	12	11,3	—	—	—	199	24	12,0
Итого . .	93	12	12,8	56	7	12,5	216	19	8,8	100	5	5,0	465	43	9,2

В качестве материнского растения в основном служили формы грецкого ореха, в качестве отцовского — другие виды *Juglans*. Однако в последние два года проводили также реципрокные скрещивания (табл. 2).

В табл. 2 представлены варианты и результаты скрещиваний последних трех лет. По имеющимся в нашем распоряжении трехлетним данным трудно сделать окончательные выводы о скрещиваемости разных форм грецкого ореха с каждым из видов *Juglans*. Однако установлено, различные формы грецкого ореха обнаруживают неодинаковую скрещиваемость. Высокая скрещиваемость наблюдалась у форм Б-7 (средняя за 3 года 14,2%) и Б-2 (средняя за 2 года 15,1%). Низкая, а в некоторые годы отрицательная, скрещиваемость наблюдалась у форм Б-14, Б-24. Разница в скрещиваемости разных форм грецкого ореха, возможно, объясняется тем, что они находятся в различной генетической близости с видами рода *Juglans*. И. С. Руденко [17] на основании всестороннего изучения яблоне-айловых и айово-яблоневых гибридов пришел к выводу, что разные сорта яблони и айвы находятся в различной генетической близости. В отношении грецкого ореха этот вопрос нуждается в дальнейшей разработке. Виды рода *Juglans* несколько отличаются между собой в отношении скрещиваемости с грецким орехом. Так, у черного ореха отмечается более низкая скрещиваемость с формами грецкого ореха (в среднем за 3 года — 1,5%). Низкая скрещиваемость черного ореха по сравнению с другими видами наблюдалась и в работах других исследователей [7, 15]. Более высокую скрещиваемость обнаружил орех Зибольда — 11,4%; маньчжурский и серый орех занимают как бы промежуточное положение (8,5—8,8%).

Скрещиваемость грецкого ореха (в качестве материнского растения) с другими видами *Juglans* составляет в среднем за 3 года 7,7% (опылено 2682 цветка, получено 208 плодов).

Дикие виды *Juglans* в качестве материнского растения обнаружили скрещиваемость в среднем за два года 7,5% (опылено 775 цветков, получено 58 плодов).

В настоящее время у нас имеются 24 однолетних и 20 двухлетних гибридных сеянцев. Детальное морфологическое изучение, а также кариологическое исследование этих гибридов будет сделано в дальнейшем. Здесь отметим только, что по таким признакам, как величина и форма листа, количество листочков в листе, характер заостренности края листовой пластинки, окраска стволика, форма верхушечной и боковых почек и др., сеянцы разделяются в основном на три типа: материнский, отцовский и промежуточный (табл. 3):

Таблица 3

Количественные данные о расщеплении гибридных сеянцев  $F_1$  (шт.)

Комбинация скрещивания	Количество сеянцев			
	общее	материнского типа	отцовского типа	промежуточного типа
<i>J. regia</i> Б-6 × <i>J. nigra</i> . . .	1	—	1	—
<i>J. regia</i> Б-6 × <i>J. manshurica</i> . . .	3	0	1	2
<i>J. regia</i> Б-7 × <i>J. manshurica</i> . . .	11	8	1	2
<i>J. regia</i> Б-7 × <i>J. cinerea</i> . . .	4	1	1	2
<i>J. regia</i> Б-7 × <i>J. sieboldiana</i> . . .	2	1	—	1
<i>J. regia</i> Б-7 × <i>J. nigra</i> . . .	1	1	—	—
<i>J. regia</i> Б-17 × <i>J. cinerea</i> . . .	2	2	—	—
<i>J. regia</i> Б-17 × <i>J. sieboldiana</i> . . .	1	—	1	—
<i>J. cinerea</i> × <i>J. regia</i> Б-24 . . .	5	4	0	1
<i>J. sieboldiana</i> × <i>J. regia</i> Б-10 . . .	2	2	—	—
<i>J. cinerea</i> × <i>J. regia</i> Б-36 . . .	12	11	0	1
Итого . . .	44	30	5	9

Как показывают данные, приведенные в табл. 3, среди гибридных сеянцев пре-

обладают растения материнского типа, особенно в том случае, когда материнским растением являются дикие виды *Juglans*.

В результате проведенной работы подтверждается ранее сделанный вывод [6, 22, 25, 26] о хорошей скрещиваемости грецкого ореха с другими видами рода *Juglans*. В то же время разные формы грецкого ореха проявляют различную скрещиваемость с видами *Juglans*. Повидимому, грецкий орех наиболее трудно скрещивается с черным орехом и наиболее легко — с орехом Зибольда. Серый и маньчжурский виды ореха в этом отношении занимают промежуточное положение.

У большей части гибридных сеянцев преобладают признаки материнского растения, примерно пятая часть сеянцев сочетает признаки обоих родителей и у незначительной части сеянцев первого поколения преобладают признаки отцовского растения. При этом большее уклонение в сторону материнского растения наблюдается в том случае, когда таковым являются дикие виды *Juglans*.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бербанк Л. Избранные произведения. М., 1955.
- Вавилов Н. И. Избранные сочинения. Генетика и селекция. М., изд-во «Колос», 1966.
- Вехов Н. К. К биологии орехов рода *Juglans*. Опыты и исследования ВНИАЛМИ, вып. 3, М., 1934.
- Вехов Н. К. Деревья и кустарники лесостепной селекционной опытной станции. М., «Сельхозгиз», 1953.
- Дорофеев П. П. Природа, 1949, № 4.
- Ермоленко А. П. В сб.: Сборник по селекции и физиологии древесных пород. Киев — Полтава, 1936, стр. 47—57 (на укр. яз.).
- Ермоленко А. П. Записки Харьковского с.-х. института, т. 2, вып. 1—2, 1939.
- Журавская Е. Лесное хозяйство, 1958, № 9, стр. 75—76.
- Калмыков С. С. В сб.: Отдаленная гибридизация растений и животных, М., 1960, стр. 127—139.
- Команич И. Г. Перспективы сортовой культуры грецкого ореха в Молдавии. Кишинев, 1968.
- Кондратенко Е. Д. Записки Харьковского с.-х. института, 16 (53), 1957, стр. 223—227.
- Кроткевич П. Г. Лесное хозяйство, 1954, № 11, стр. 66—68.
- Мичури И. В. Сочинения, т. 4, 1948, стр. 508—513.
- Озол А. М. и Зарубин А. Ф. Докл. АН СССР, т. 87, № 2, 1952, 287—290.
- Ровский В. М. Тр. Ин-та леса АН СССР, т. 8, 1951, стр. 132—151.
- Ровский В. М. В сб.: Сборник работ по лесному хозяйству. М.—Л., «Гослесбумиздат», 1957, стр. 45—58.
- Руденко И. С. Гибридизация яблони с айвой. Кишинев, изд-во «Картия Молдовенскэ», 1969.
- Рыбин В. А. В кн.: Полиплоидия и селекция. Тр. совещания 14—18 января 1963 г. М.—Л., изд-во «Наука», стр. 81—88, 1965.
- Рыбин В. А. Известия АН МССР, № 7, 1967, стр. 49—56.
- Цицин Н. В. Тезисы докл. Всес. совещания по отдаленной гибридизации растений и животных 27 февраля — 2 марта 1968 г. М., 1968, стр. 3—15.
- Щепотьев Ф. Л. В кн.: Селекция древесных пород. М.—Л., «Гослесбумиздат», 1950, стр. 154—216.
- Щепотьев Ф. Л. Тр. Ин-та леса АН СССР, т. 8, 1951, стр. 95—114.
- Щепотьев Ф. Л. В сб.: Отдаленная гибридизация растений и животных, М.—Л., АН СССР, 1960, стр. 140—154.
- Щепотьев Ф. Л. В кн.: Биологические науки в университетах и пединститутах Украины за 50 лет. Харьков, 1968, стр. 360—362.
- Яблоков А. С. Советские субтропики, 1936, № 5.
- Яблоков А. С. Тр. Московского исслед. ин-та лесного хозяйства, № 2, М., 1936.
- Яблоков А. С. Селекция древесных пород. М., «Сельхозиздат», 1962.
- Яблоков А. С. Некоторые итоги работ по селекции лесных пород в РСФСР. В кн.: Лесохозяйственная и лесомелиоративная наука в СССР (1917—1967). М., изд-во «Лесная промышленность», 1967, стр. 74—95.
- Саггие Е. А. Rev. hortic., 1863, p. 28—31.

30. Carrière E. A. Rev. hortic. no. 23, 446—447, 1865.
31. Carrière E. A. Rev. hortic., 1870—1871, p. 493—495.
32. Chevalier A. Rev. de Bot. Appliq. d'agric. tropical., t. 21, no. 241—242, 1941, p. 477—509.
33. Crane H. L., Reed C. A. Wood M. N. U. S. Dep. Agr. Yearbook of Agr., 1937, 827—883.
34. Meza N. Analele institutului de cercetări pentru pomicultură, vol. I, Pitești, 1968, 66—73.
35. Pomologia Republicii Socialiste România, VI, București, 1967.
36. Serr E. F., Forde H. I. Proc. Amer. Soc. for Hortic. Se. vol. 57, 1951, 198—202.
37. Serr E. F., Forde H. I. Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci. 68, Ithaca, N. Y., 1956, 184—194.
38. Woodworth R. H. Amer. Journ. Bot., XVII, 9, 1930, 863—869.

## ФИЗИОЛОГИЯ И БИОХИМИЯ РАСТЕНИЙ

С. М. ИВАНОВ

### ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАРУШЕНИЯ У САЖЕНЦЕВ ПЛОДОВЫХ КУЛЬТУР И ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ИХ КАЧЕСТВА

Одним из важнейших условий обеспечения высокой продуктивности и долговечности плодовых деревьев является хорошее качество саженцев. Поэтому успешное решение задачи резкого увеличения урожайности садов и повышения качества плодов прежде всего зависит от выбора сортов, соответствующих им подвоев и от выращивания высококачественных саженцев, обладающих высокой жизненностью и выносливостью. Однако при выращивании плодовых саженцев в питомнике, а также и после посадки их на постоянное место (в молодых садах) нередко проявляются признаки их некачественности.

В условиях питомника о недостаточно высоком качестве саженцев свидетельствуют резко проявляющаяся невыравненность их по силе роста, наличие симптомов функционального заболевания и высокий процент слабых растений.

В табл. 1 приведены результаты учета степени развития однолетних саженцев абрикоса, персика, сливы и яблони в конце вегетации. Учет состояния саженцев проводился в 1965, 1967, 1968 и 1969 гг. в трех промышленных питомниках — совхоза «Цветущая Молдавия» Калярашского района, Экспериментального хозяйства Молдавского научно-исследовательского института садоводства, виноградарства и виноделия (МолдНИИСВиВ) и совхоза имени С. Лазо Резинского района.

По степени развития их делили на следующие четыре группы:

- I. Наиболее сильнорослые растения, имеющие четыре и более хорошо развитые боковые ветви;
- II. Хорошо развитые растения с двумя-тремя боковыми ветками;
- III. Слабо развитые растения, имеющие по одной боковой ветке;
- IV. Недоразвитые, нестандартные растения (брак).

Данные, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что, как правило, однолетние саженцы на семенных подвоях по степени развития очень сильно различаются. Количество выбракованных саженцев в первые три года составляло от 0 до 17%, а в 1969 г. достигало 30—33% вследствие неблагоприятных условий влажности почвы. Товарные саженцы по силе роста также сильно различались. Наиболее сильнорослые саженцы (I группа) составляли 11,1—69%, при этом из 12 рассматриваемых случаев в семи — количество сильнорослых саженцев колебалось от 11 до 25% и в четырех случаях — от 25 до 50%. Только у персика (совхоз «Цветущая Молдавия», 1963 г.) было 69,2% саженцев I группы. Следовательно, от 30,8 до 85,7% саженцев имели среднее (II группа) и низкое качество (III группа). На долю саженцев II группы приходилось 12,6—61,3%, а III группы — 10,7—52%.

Наличие резких изменений качества товарных саженцев по хозяйствам

Таблица 1

Степень невыравненности однолетних саженцев яблони, абрикоса, персика и сливы

Культура	Год	Хозяйство	В % по группам			
			I	II	III	IV брак
Абрикос	1965	Молд. НИИСВиВ . . . . .	19,5	61,3	15,6	3,6
		Совхоз "Цветущая Молдавия" . . . . .	45,6	42,2	10,7	1,5
	1967	Совхоз им. С. Лазо . . . . .	11,1	44,2	41,5	3,1
	1968		25,7	40,2	28,1	6,0
	1969		21,0	24,0	25,0	30,0
Персик	1965	Совхоз "Цветущая Молдавия" . . . . .	69,2	20,7	10,1	—
	1967	Совхоз им. С. Лазо . . . . .	31,8	48,1	17,8	2,2
	1969		22,0	14,0	31,0	33,0
Слива	1968	Совхоз им. С. Лазо . . . . .	44,7	37,7	15,9	1,7
	1969		18,0	20,0	31,0	31,0
Яблоня	1965	Молд. НИИСВиВ . . . . .	23,1	55,5	16,3	5,1
		сояхоз "Цветущая Молдавия" . . . . .	18,1	12,6	52,3	17,0

ствам и в разные годы свидетельствует о решающем значении условий выращивания в формировании их качества.

Ранее проведенное исследование состояния саженцев в питомнике [3] показало, что снижение качества и выхода товарных саженцев яблони является следствием их функционального заболевания. Было отмечено, что у саженцев яблони во втором поле питомника при общем хорошем росте наблюдаются значительные различия в силе роста. Так, например, в середине июля у растений сорта Пармен зимний золотой различие составляло по высоте 40—106 см, а у растений сорта Ренет Ландсберга — 61—116 см. При этом у части растений в отдельные периоды в той или иной степени наблюдалось проявление известкового хлороза.

Исследование растений, отличающихся по высоте, а также пораженных хлорозом позволило выявить значительные отклонения в обмене веществ, указывающие на наличие функциональных нарушений у отстающих в росте растений. У растений с ослабленным ростом, и особенно с проявлением хлороза, было отмечено характерное при функциональных заболеваниях замедление окислительных процессов в надземных органах, на что указывает резко выраженное увеличение содержания в листьях редуцирующих веществ.

С изменением окислительно-восстановительного режима растений связаны глубокие нарушения ряда процессов обмена веществ, в частности в превращении и передвижении углеводов.

У растений с ослабленным ростом и с проявлением хлороза отмечены нарушения в направленности процессов превращения углеводов, в передвижении и распределении их по органам. Резкое замедление оттока сахаров из листьев в корневую систему способствует накоплению их в листьях и побегах. В корнях же больных растений содержание сахаров и, особенно, крахмала, сильно снижается (рис. 1).

Такое сильное ослабление поступления углеводов в корневую систему, как известно, неизбежно ведет к расстройству азотного обмена.

Наблюдается задержка процессов первичного синтеза органических азотистых веществ, что повышает уровень содержания аммиачного азота в листьях и в корнях [4, 5, 7]. Накопление аммиака в токсичных количествах ведет к углублению нарушений в обмене веществ, расстройству ряда физиологических функций ассимилирующих органов растений и к возникновению у растений некрозов тканей и органов.

У плодовых саженцев вследствие функционального расстройства нарушаются ростовые процессы, что и приводит к замедлению роста саженцев, а в случаях наиболее глубокого расстройства — к проявлению функциональных заболеваний таких как хлороз, розеточная болезнь и другие.

У саженцев яблони с ослабленным ростом, и особенно у саженцев с появлением хлороза, отмечено замедление процессов, обусловливающих наступление зимнего покоя. В середине декабря у однолетних саженцев яблони Ренет Ландсберга и Пармен зимний золотой с ослабленным ростом, а также с временным появлением в летний период хлороза наблюдалось резкое повышение содержания редуцирующих веществ в лубе и значительное повышение энергии дыхания. По отношению к здоровым растениям энергия дыхания у саженцев сорта яблони Ренет Ландсберга повысилась на 4—14%, а у сорта Пармен зимний золотой на 10,2—83,6%. Это указывает на то, что отмеченное у саженцев функциональное заболевание затрудняет нормальное прохождение процессов закаливания к низким зимним температурам и обуславливает резкое снижение их морозоустойчивости, в результате наблюдается зимние повреждения, следствием которых является усыхание отдельных растений, не-пробуждение почек на побегах, розеточ-

ность и сильное ослабление роста. Обследование состояния саженцев яблони 21 сорта в третьем поле питомника показало, что количество хорошо развивающихся здоровых двухлетних саженцев составляло 34,8%—86%. У normally развитых растений (34—42%) наблюдался хлороз. У значительной части растений отмечалось отставание в росте, часто сопровождаемое хлорозом и розеточной болезнью.

Было также показано, что нарушение процессов обмена веществ, обусловливающее функциональное заболевание растений, способствовало поражению подвоев грибами рода фузариум, вызывающими «точечную болезнь» у саженцев яблони [1].

Таким образом, результаты исследования функционального заболевания саженцев яблони позволяют считать, что отмеченная неоднородность по развитию однолетних саженцев косточковых плодовых пород, так же как и у саженцев яблони, является следствием серьезных физиологических нарушений, резко снижающих их жизненность.

Наблюдаемая плохая приживаемость саженцев при посадке на постоянное место и слабый рост некоторых из них обычно объясняются плохим качеством посадки и не вполне благоприятными условиями для приживаемости и роста молодых растений. В действительности, это широко распространенное явление в значительной мере связано также и с отмеченными отклонениями в физиологическом состоянии саженцев.

Подтверждением этому может служить проявление ненормального, чрезвычайно ослабленного роста у некоторых однолетних товарных саженцев при выращивании в оптимальных контролируемых условиях вегетационного опыта. Сильное отставание в росте, мелколистность, не-пробуждение части почек и розеточность отмечались у яблони (рис. 2), у персика (рис. 3), у сливы и черешни (рис. 4).

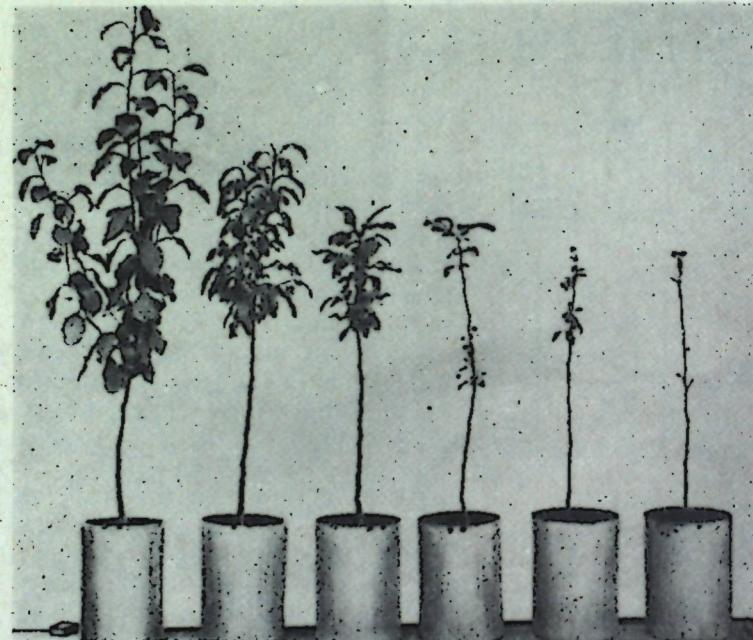


Рис. 2. Проявление некачественности однолетних саженцев яблони на второй год

Проведенные нами наблюдения за состоянием плодовых деревьев семечковых и косточковых пород в производственных условиях в первые годы после посадки показали, что они часто заболевают хлорозом, розеточной болезнью, в результате ослабленной жизнеспособности проявляется отмирание части кроны и усыхание растений. Так, например, из посаженных в 1959 г. в совхозе Гратиешты саженцев косточковых пород — абрикоса, черешни и сливы — к 1962 г. погибло 3,3—4,4%, а количество больных деревьев достигало 7,3—10% (табл. 2).

У косточковых плодовых пород особенно сильно распространено явление преждевременного отмирания деревьев, наблюдавшееся обычно в молодых насаждениях до 6—7-летнего возраста. Это явление обусловлено сложным комплексом причин: функциональным заболеванием деревьев, возникающим вследствие недостаточного соответствия их потребностям условий роста, и воздействия неблагоприятных термических условий и биотических факторов на деревья с нарушенным обменом веществ [7, 8].

Таблица 2

Проявление недостаточной жизненности саженцев абрикоса, черешни и сливы в саду совхоза «Гратиешты» (посадка 1959 г.)

Порода	Количество учетных деревьев	Погибло к 1962 г.		Больных		Здоровых	
		Количество	%	Количество	%	Количество	%
Абрикос . . . . .	300	10	3,3	27	9,0	263	88,7
Черешня . . . . .	600	26	4,3	60	10,0	514	85,7
Слива . . . . .	600	19	3,2	41	7,3	537	89,5

На основании изложенного можно считать, что недостаточно высокое качество саженцев, ослабленная их жизненность вследствие указанных выше функциональных нарушений, способствует возникновению широкого распространенного явления — отмирание деревьев в насаждениях косточковых пород. На это указывает наиболее сильное проявление заболевания и отмирание деревьев в молодых садах до 5—7-летнего возраста. В связи с этим возрастает интерес к выяснению причин резко выраженной невыравненности саженцев и к изысканию путей повышения жизненности их при выращивании в питомнике.

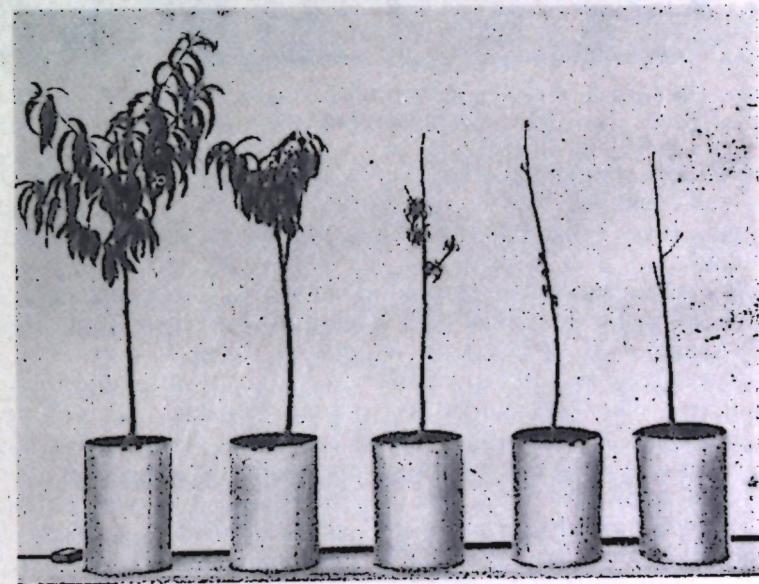


Рис. 3. Проявление некачественности однолетних саженцев персика на второй год

Комплекс причин, обуславливающих функциональное расстройство и заболевание саженцев, очень сложен. Он складывается из свойств подвоев и привоев, степени их совместимости и приспособленности к данным условиям роста; из особенностей почвенной среды и климатических условий, а также от уровня применяемой агротехники при выращивании саженцев.

Неоднородность развития и неудовлетворительное состояние саженцев на семенных подвоях, по-видимому, прежде всего связано с

различной степенью соответствия подвоев привою вследствие разнокачественности сеянцев подвоев. Об этом свидетельствует отмеченное расстройство процессов обмена веществ под влиянием недостаточного соответствия подвоя привою, способствующее возникновению функционального заболевания деревьев косточковых пород [2, 6], а также резкие различия степени преждевременного отмирания деревьев на разных подвоях [10, 12, 14].



Рис. 4. Проявление некачественности однолетних саженцев на второй год у сливы (слева) и черешни (справа)

Выявленный характер нарушений обмена веществ при функциональном заболевании саженцев позволяет также допускать наличие неблагоприятного для формирования саженцев последействия операции прививки.

Функциональные заболевания, как показано исследованиями природы их возникновения, являются следствием расстройства деятельности ассимилирующих органов растения — корней и листьев и нарушения их взаимодействия [9]. В первый же год развития благородных побегов привитых растений имеет место значительное (резкое) несоответствие в развитии ассимилирующих органов. На однолетнем подвойном растении надземная часть окулянта развивается из одной почки. Поэтому листья формирующегося молодого побега не в состоянии обеспечить продуктами своей деятельности, и в частности углеводами, хорошо развитую корневую систему однолетнего сеянца подвойного растения. Это приводит к нарушению нормального взаимодействия листьев и корней, к расстройству процессов обмена веществ в ответственный период формирования привитого растения.

В первый год развития привоя происходит сложный процесс формирования нового растения, состоящего из двух компонентов — привоя и подвоя.

Прививаемые растения и подвои являются различными организмами со свойственными им особенностями и специфическим типом обмена веществ. В период формирования саженца происходит становление нового организма с особым типом обмена веществ, отличающимся от типа обмена каждого из взятых компонентов. Естественно, что воз-

никающие вследствие операции прививки (окулировки) несоответствие в развитии основных ассимилирующих органов — листьев и корней — и нарушение их взаимодействия, оказывает неблагоприятное влияние на прохождение процесса формирования саженца.

Недостаточное снабжение корневой системы сахарами, поступающими из листьев, как известно, отрицательно сказывается не только на росте корневой системы, но и на ее поглощающей и метаболической деятельности.

Ранее было показано [9], что подавление деятельности корневой системы теми или иными неблагоприятными факторами почвенной среды вызывает на первом этапе замедление окислительных процессов в надземных органах, изменение хода превращения углеводов и замедление оттока сахаров из листьев и скелетных надземных органов в корневую систему. Следствием этого является нарушение азотного обмена — замедление процессов синтеза белковых веществ и ослабление роста растений.

С развитием благородного побега листовой аппарат увеличивается и возникшее несоответствие в развитии и деятельности ассимилирующих органов постепенно сглаживается. Но есть основание предполагать, что оно в той или иной степени может сохраняться и в последующие годы, способствуя снижению сопротивляемости молодых деревьев в садах неблагоприятным внешним условиям. В частности, не исключена возможность некоторой связи с этим широко распространенным явлением преждевременного отмирания деревьев косточковых плодовых пород в молодых насаждениях [7].

Аналогичные расстройства и нарушения процессов обмена возникают и при недостаточном соответствии подвоя привою, вследствие разнокачественности семенных подвоев, а также при расстройстве функции корневой системы вследствие недостаточного соответствия условий почвенной среды потребностям растений [5, 6]. Поэтому в зависимости от характера сочетания условий, способствующих возникновению функционального заболевания саженцев, степень проявления его сильно различается. Очевидно, степень расстройства обмена веществ и проявления функционального заболевания саженцев определяют их разнокачественность — разная степень развития однолеток, различная их жизненность, а также различный выход товарных саженцев.

Высказанные представления о природе возникновения функциональных нарушений у саженцев и их заболевания позволили нам предпринять поиск возможностей предупреждения или ослабления заболевания путем изменения направленности процессов обмена нарушенных вследствие указанных выше причин.

Чтобы выяснить возможность восстановления нарушений обмена веществ или задержки развития этих нарушений была предпринята попытка воздействовать на углеводный обмен у саженцев с целью усиления оттока сахаров из надземных органов в корневую систему.

В связи с установлением положительного влияния бора на передвижение ассимилятов в растении [13] в 1955—1956 гг. нами был проведен опыт с целью усиления оттока сахаров из надземных органов в корни саженцев яблони применением подкормки их бором. При этом в связи с предполагаемым наличием некоторой недостаточности фосфатного питания в почве питомника было также испытано применение бора совместно с фосфором.

Результаты этих опытов показали [3], что внекорневая подкормка бором и, особенно, подкормка бором с фосфором способствовала изме-

нению хода превращения углеводов и резкому повышению содержания их в корнях (рис. 5).

Значительное повышение эффективности бора при применении его совместно с фосфором можно объяснить предположением, высказанным М. Я. Школьником, что улучшение передвижения в растении ассимилятов связано с действием фосфора на энергетическую сторону этого процесса, то есть его влияния на повышение АТФ в растениях [11].

В следующем году у некоторых саженцев яблони в третьем поле питомника в той или иной степени проявились характерные признаки заболевания. При этом было установлено, что в результате применения внекорневой подкормки бором и фосфором, количество хорошо развитых здоровых саженцев увеличилось по сравнению с контролем на 16,7%. Соответственно уменьшился процент слабых и больных розеточностью растений.

Таким образом, проведенным исследованием была установлена возможность ослабления функционального расстройства и проявления заболевания у саженцев яблони путем ослабления и предупреждения нарушений углеводного обмена применением внекорневой подкормки бором и фосфором.

На основе этого в 1965 г. внекорневые подкормки бором и фосфором в питомниках были испытаны с целью повышения качества саженцев косточковых плодовых пород и однолетних пород саженцев яблони.

Опыты проводились в питомниках совхоза «Цветущая Молдавия» Страшенского района и экспериментального хозяйства МНИСВИБ.

С этой целью во втором поле питомника в конце июня и июле применяли внекорневую подкормку саженцев бором и фосфором путем трехкратного опрыскивания 0,1%-ным раствором борной кислоты в водной вытяжке из суперфосфата, приготовленным из расчета 1 кг суперфосфата на 15 л воды. Состояние саженцев учитывалось в конце вегетации. Полученные результаты учета, представленные в табл. 3, свидетельствуют о значительном улучшении развития однолетних саженцев под влиянием применения внекорневых подкормок бором и фосфором. Процент саженцев первой группы у абрикоса увеличился на 7,2—11,7, у персика — на 8,7, у яблони — на 14,5—18,5. Количество слаборазвитых саженцев и брака при этом соответственно уменьшилось.

Следовательно, применение внекорневых подкормок бором и фосфором, способствующих усилинию оттока ассимилятов из надземных ор-



Рис. 5. Изменение содержания углеводов в листьях, побегах (луб и древесина) и корнях саженцев яблони под влиянием внекорневых подкормок бором и фосфором (в % на воздушно сухое вещество): 1 — редуцирующие сахара; 2 — сахароза; 3 — сумма сахаров; 4 — крахмал

ганов в корневую систему, способствовало значительному улучшению качества однолетних саженцев семечковых и косточковых пород.

Таблица 3

Влияние внекорневой подкормки бором и фосфором на развитие саженцев абрикоса, персика и яблони (1965 г.)

Культура	Хозяйство	Вариант опыта	% саженцев по группам разбора			
			I	II	III	IV (брак)
Абрикос	Совхоз «Цветущая Молдавия»	Контроль	45,6	42,2	10,7	1,5
		Опыт	52,8	39,9	6,8	0,5
Персик	Молдавский НИИСВИБ	Контроль	19,5	61,3	15,6	3,6
		Опыт	30,2	60,4	7,9	1,5
Яблоня Ренет Симиренко	Совхоз «Цветущая Молдавия»	Контроль	69,2	20,7	10,1	0
		Опыт	77,9	14,3	7,8	0
Яблоня Первенец Самарканда	Молдавский НИИСВИБ	Контроль	18,1	12,6	52,3	17,0
		Опыт	32,6	33,2	22,2	12,0

Таким образом, вышеизложенное позволяет считать, что низкое качество саженцев плодовых пород обусловлено рядом причин. Из них наиболее важными являются: недостаточность необходимых условий роста вследствие несовершенства применяемой агротехники, недостаточное соответствие подвоя привою и неблагоприятное последействие операции прививки (окулировки). Все это, способствуя нарушению нормального взаимодействия листьев и корней, ведет к расстройству обмена веществ, обуславливающему возникновение функционального заболевания, снижающего качество саженцев, их жизненность.

Мерами повышения качества плодовых саженцев являются: а) применение воздействий, способствующих ослаблению нарушений обмена веществ у растений. В качестве одного из таких воздействий рекомендуется применение внекорневых подкормок саженцев бором и фосфором; б) регулирование условий роста с целью ослабления расстройства обмена веществ, обуславливающих функциональное заболевание саженцев (обеспечение необходимых условий питания, аэрации почвы и ее влажности); в) подбор подвоев наиболее соответствующих привоям при выращивании в данных условиях.

## ЛИТЕРАТУРА

- Галаган И. И. Труды Н.-и. института южного плодоягодного хозяйства. Укрсельхозгиз, вып. 21, 1934.
- Заварзин В. И. Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1959, № 6.
- Иванов С. М. Известия Молдавского филиала АН СССР, № 6, (39), 1957, стр. 77—95.
- Иванов С. М. Известия Молдавского филиала АН СССР, № 3 (57), 1959, стр. 15—33.
- Иванов С. М. Известия Молдавского филиала АН СССР, № 3 (57), 1959а, стр. 35—49.
- Иванов С. М., Косяк Е. И. Известия Молдавского филиала АН СССР, № 3 (57), 1959б, стр. 61—72.
- Иванов С. М. Причины усыхания деревьев косточковых плодовых пород. Кишинев, изд-во «Штиинца», 1961.
- Иванов С. М., Журавлева З. И. Сб.: Функциональные расстройства и заболевания культурных растений. Кишинев, 1968, стр. 30—56.

9. Иванов С. М. Физиология сельскохозяйственных растений, т. 10, изд-во МГУ, 1968, стр. 245—325.
10. Крылов Д. Н. Стандартные подвой косточковых пород Дагестана. Автореф. канд. диссертации, ГСХА, 1945.
11. Школьник М. Я., Сааков В. С. Физиология растений, II, вып. 5, 783—792, 1964.
12. Cejka G. The third International Symposium on Apricots and Apricot Culture. Lednice na Moreve, Czechoslovakia, 1966. Technical Communications of ISHS Intern. Soc. Hortic. Sci. June, 1969, s. 38—45.
13. Gauch H. G. and Dugger W. M. Agr. Exp. Sta. Maryland, Tech. Bull. A. 80, 1954.
14. Wenzl H. Pestovanie marhuľ a ich predcasne hynutie. Bratislava, 30—34, 1958.

П. Д. ГРИГОРЧА, В. Г. КЛИМЕНКО

## ИССЛЕДОВАНИЕ БЕЛКОВЫХ ФРАКЦИЙ СЕМЯН НУТА ГРАДИЕНТНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ НА КОЛОНКЕ, ХРОМАТОГРАФИЕЙ НА ДЭАЭ-ЦЕЛЛЮЛОЗЕ И ГИДРОКСИЛАПАТИТЕ

Имеющиеся в настоящее время сведения по солерасторимым белкам нута в основном получены классическими методами [6, 7]. В этой работе приводятся результаты разделения солерасторимых белков семян нута градиентной экстракцией на колонке, а также дробным высаливанием суммарных солерасторимых белков сульфатом аммония с последующим разделением полученных фракций хроматографией на ДЭАЭ-целлюзозе и гидроксилапатите. Белки отдельных хроматографических фракций (пиков) после их осаждения сульфатом аммония исследовали электрофорезом на бумаге. Были также определены спектры поглощения хроматографических пиков.

### Материал и методы исследования

Для исследования были взяты семена нута (*Cicer arietinum L.*) сорта Котюжанский 27 урожая 1968 г. Получение суммарных солерасторимых белков проводили по методам, принятым в нашей лаборатории [3, 5].

Суммарные солерасторимые белки (A) делили дробным высаливанием на три фракции, осаждающиеся при 35% (фракция B), между 35 и 65% (фракция C) и между 65% и 100% насыщения сернокислого аммония (фракция D). Первые две фракции осаждали насыщенным при 20° раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , забуференным аммиаком до pH 7,0 [1], а последнюю фракцию осаждали кристаллическим  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Каждую фракцию после добавления сульфата аммония выдерживали не менее двух часов при температуре 4°—6°, после чего ее отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием при 6000 об/мин в течение 15 минут. Каждую из последних двух фракций растворяли в 5 мл дистиллированной воды, а первую — в 7 мл 0,4 M NaCl, затем полученный раствор первой фракции осветляли центрифугированием при 8000 об/мин. в течение 10 минут.

Градиентную экстракцию на колонке проводили по методу Кейловых [10] и Алексеевой [2]. Носителем для белка служил целит 545 английской фирмы Gee Lawson Chemicals LTD.

Перед хроматографией белки переводили в исходный буфер (0,021 M фосфатный буфер pH 7,9, доведенный NaCl до 0,10 для ДЭАЭ-целлюзозы; 0,03 M фосфатный буфер pH 7,6 для гидроксилапатита), пропуская через колонку с сефадексом Г-25.

Хроматографию суммарного солевого белкового экстракта и его фракций на ДЭАЭ-целлюзозе и гидроксилапатите проводили при комнатной температуре по методам, принятым в нашей лаборатории [4, 8], применяя ДЭАЭ-целлюзозу фирмы Serva (ФРГ) емкостью 0,62 мэкв/г, и гидроксилапатит, приготовленный по Анакеру и Стою [9]. Концентрацию белка определяли на спектрофотометре СФД-2 поэкстинкции при 278 мк, принимая  $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 7,0$ . Степень насыщения сульфатом аммония определяли по коэффициенту рефракции [11]. Белки пиков, соответствующих отдельным участкам кривой элюирования, концентрировали высаливанием сульфатом аммония и исследовали электрофорезом на бумаге [5].

### Результаты исследования и их обсуждение

Для удобства изложения условимся обозначать целыми числами пики, элюирующиеся исходным буфером, а пики, элюирующиеся после наложения градиента — числами, соответствующими концентрациям буфера, при которых находятся максимумы пиков.

### Градиентная экстракция на колонке

Кривая растворимости суммарного солевого экстракта (рис. 1) легко показывает, что белки семян нута разделились на шесть пиков, из которых первые четыре, согласно спектрам поглощения (рис. 2), являются белковыми. Пик 31 также носит белковый характер, хотя его максимум спектра поглощения несколько сдвинут в сторону меньших длин волн (около 270 мк).

Суммарный солевой белковый экстракт при электрофорезе на бумаге (рис. 3) разделился на один катодный и два анодных компонента. Белки пика 76 разделились на два анодных компонента. Электрофоретические компоненты белков пика 56 в основном соответствуют компонентам пика 76, однако в этом пике накапливается в незначительном количестве быстродвижущийся компонент, мигрирующий к катоду. Белки пика 49 по электрофоретическому составу отличаются от белков пика 56 тем, что здесь исчезает быстродвижущийся к катоду компонент. Белки пика 43 проявляют сходство с белками пика 49, но у них появляется незначительная примесь компонента, мигрирующего к катоду, по подвижности соответствующего катодному компоненту суммарного белка. В пике 31 увеличивается содержание катодного компонента и уменьшается более подвижного — анодного. При электрофорезе белков пика 22 обнаружены компоненты, мигрирующие к аноду и к катоду.

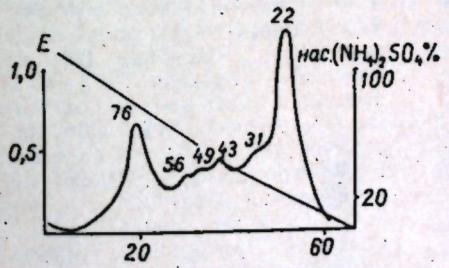


Рис. 1. Кривая растворимости суммарного солевого экстракта семян нута. Взято около 80 мг белка. Размер колонки  $0,9 \times 10,0$  см, скорость элюиции 15 мл/час. На оси абсцисс — количество проб. Объем отдельной пробы 3,2 мл. На оси ординат справа — концентрация сернокислого аммония.

Понятно, что белки пика 76 отличаются от белков пика 56 тем, что здесь исчезает быстродвижущийся к катоду компонент. Белки пика 49 по электрофоретическому составу отличаются от белков пика 56 тем, что здесь исчезает быстродвижущийся к катоду компонент. Белки пика 43 проявляют сходство с белками пика 49, но у них появляется незначительная примесь компонента, мигрирующего к катоду, по подвижности соответствующего катодному компоненту суммарного белка. В пике 31 увеличивается содержание катодного компонента и уменьшается более подвижного — анодного. При электрофорезе белков пика 22 обнаружены компоненты, мигрирующие к аноду и к катоду.

На кривой растворимости видны два минимума при насыщении сульфата аммония в области 65 и 35%. По-видимому, фракционирование суммарного белкового экстракта дробным высаливанием сульфатом аммония с учетом этих минимумов позволит в наиболее чистом виде извлечь белки.

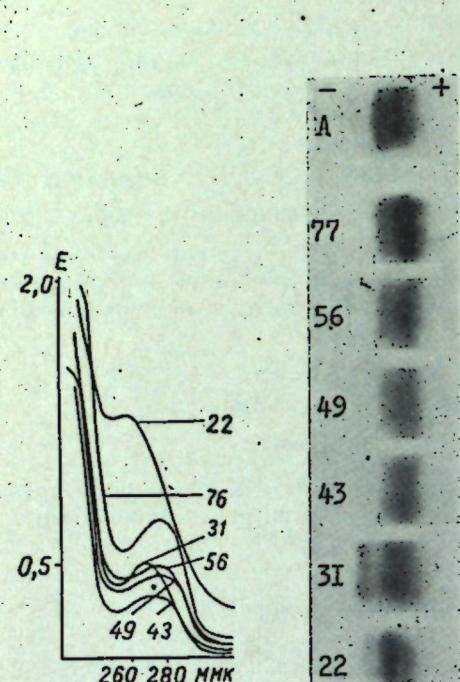


Рис. 2. Спектры поглощения кривой растворимости. Справа — спектрограммы концентрации сернокислого аммония. Остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

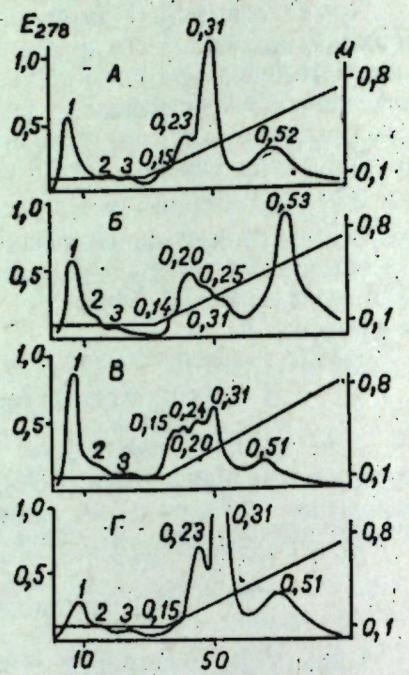


Рис. 3. Электрофо-рограммы белков пиков кривой растворимости. Слева — спектрограммы концентрации сернокислого аммония. Справа — спектрограммы концентрации сернокислого аммония.

Рис. 4. Хроматограммы белков семян нута на ДЭАЭ-целлюлозе: А — суммарный солевой экстракт, 80 мг белка; Б — фракция 0—35% насыщения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 120 мг белка; В — фракция 35—65% насыщения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 90 мг белка; Г — фракция 65—100% насыщения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 90 мг белка. Размер колонки 1,4 × 20,0 см, скорость элюции 15 мл/час. На оси абсцисс — количество проб. Объем отдельной пробы 3,2 мл. Справа на оси ординат — ионная сила буфера (pH 7,9).

для отделить главные по количеству белковые компоненты (пик 76) от второстепенных, а также основные катодные компоненты (пик 31) от анодных.

### Хроматография на ДЭАЭ-целлюлозе

**Суммарный солевой экстракт.** На хроматограмме суммарного экстракта семядолей нута обнаруживаются семь пиков (рис. 4А), из которых три вымываются исходным буфером, а четыре — после наложения градиента. Пик 1 имеет белковый характер (рис. 5А), а пики 2 и 3 носят смешанный характер, то есть, кроме белков, они содержат и нуклеиновые кислоты. Спектр поглощения пика 0,15 более сдвинут в белковую сторону. Судя по спектрам поглощения, пики 0,23 и 0,31 состоят из белка, в то время как пик 0,52 — из нуклеиновых кислот. При электрофорезе (рис. 6А) пик 1 разделился на три компонента:

один катодный и два анодных. Вследствие малого количества белка электрофорез пиков 2 и 3 провести не удалось. Белки пика 0,15 при электрофорезе делятся на анодный и катодный компоненты. Белки пика 0,23 разделились на катодный и два анодных, а белки пика 0,31 на два анодных компонента.

**Фракция Б.** При хроматографии белки фракции Б (рис. 4Б) разделились на восемь пиков, из которых до наложения градиента элюировались три. По сравнению с хроматограммой суммарного солевого

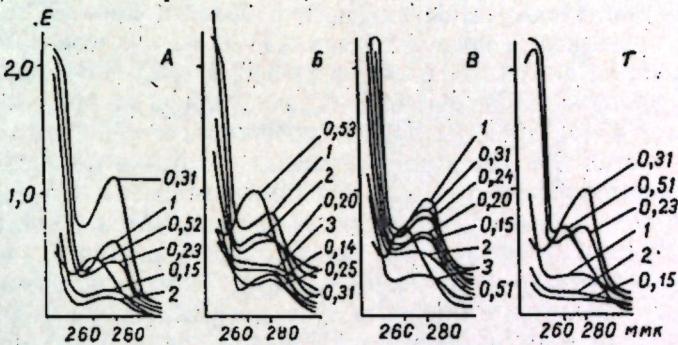


Рис. 5. Спектры поглощения хроматографических пиков, полученных при хроматографии на ДЭАЭ-целлюлозе. Справа — ионная сила буфера. Остальные обозначения те же, что и на рис. 4

экстракта первые два пика после наложения градиента элюируются при более низких ионных силах буфера, а именно при  $\mu = 0,14$  и 0,20, появляется пик 0,25. Преобладающим по экстинкции среди белковых пиков после наложения градиента является пик 0,20. Судя по спектру поглощения, пик 1 является белковым, а пики 2 и 3 имеют смешанный характер. Первые четыре пика после наложения градиента являются белковыми, а последний состоит из нуклеиновых кислот (рис. 5Б). Исходные белки фракции Б (рис. 6Б) при электрофорезе дали один катодный и два анодных компонента. Белки пиков 1 и 2 разделились на два компонента — анодный и катодный. Ввиду малого количества белка пик 3 электрофоретически не исследовали. Белки пика 0,14 при электрофорезе разделились на два компонента: анодный и катодный. Катодный компонент пика 0,20 по подвижности соответствует катодному компоненту пика 0,14. Обращает на себя внимание тот факт, что компонент с такой же подвижностью наблюдается и во всех по-

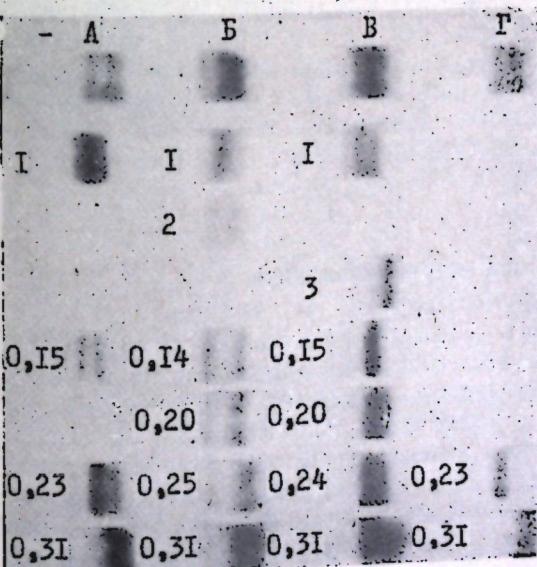


Рис. 6. Электрофореграммы белков при хроматографии на ДЭАЭ-целлюлозе. Слева — электрофореграммы ионной силы буфера

следующих пиках, причем наибольшее его количество сосредоточено в пике 0,20, и то, что с увеличением ионной силы буфера, при которой элюируются пики, его количество закономерно падает. В этом пике преобладает анодный компонент. Электрофореграмма пика 0,25 отличается от электрофореграммы пика 0,20 тем, что здесь появляется еще второй анодный компонент, содержание которого возрастает в пике 0,31.

**Фракция В.** По количеству пиков хроматограмма фракции В (рис. 4 В) не отличается от хроматограммы фракции Б. Преобладающим по экстинкции после наложения градиента становится пик 0,31. Пик 1 имеет белковый характер (рис. 5 В), последующие три пика — смешанные. Пики, вымывающиеся в области ионных сил 0,20—0,31, состоят из белков, а последний пик 0,51 — из нуклеиновых кислот. При электрофорезе исходный белок фракции В (рис. 6 В) разделяется на три компонента — катодный и два анодных. Пик 2 содержит в меньшем количестве, чем во фракции Б и электрофоретически его белки не исследовали. Пик 3 при электрофорезе дал один анодный компонент. По сравнению с фракциями Б и Г пик 0,15 во фракции В содержит в наибольшем количестве. При электрофорезе его белков, кроме анодного, наблюдались следы катодного компонента. Белки пика 0,20 разделились на два анодных и два катодных компонента. Электрофореграммы белков пика 0,24 отличались от электрофореграмм белков пика 0,20 отсутствием катодных компонентов. Белки пика 0,31 разделились на два анодных компонента.

**Фракция Г.** На хроматограммах этой фракции (рис. 4 Г) исходным буфером элюируются также три пика, а после наложения градиента четыре пика. Пики, элюирующиеся исходным буфером, как и пик 0,15, состоят из нуклеиновых кислот (рис. 5 Г). Количественное содержание рассматриваемых пиков по сравнению с соответствующими пиками предшествующих фракций является минимальным. Хотя максимум спектра поглощения пика 0,23 находится при 278 мк, но выраженный перегиб при 260 мк указывает на значительное содержание в нем нуклеиновых кислот. При электрофорезе белки этого пика дали один анодный медленнодвижущийся компонент. Следующий пик элюируется при ионной силе 0,31. Максимум его спектра поглощения находится при 280 мк. Количественное содержание данного пика превосходит количество любого пика рассматриваемых фракций. При электрофорезе обнаруживается один анодный быстродвижущийся компонент. Последним элюируется пик 0,51, который, судя по спектру поглощения, состоит из нуклеиновых кислот (рис. 6 Г).

### Хроматография на гидроксилапатите

**Суммарный солевой экстракт.** При хроматографии на гидроксилапатите суммарный белковый экстракт разделяется на пять пиков (рис. 7 А), из которых один вымывается исходным буфером. Судя по спектрам поглощения, белковым является только пик 0,37, остальные же, кроме белков, содержат и нуклеиновые кислоты. Наиболее богатым белком среди последних является пик 0,23. При электрофорезе (рис. 9 А) пик 1 дал один анодный компонент, белки пика 0,07 — два анодных компонента. Белки пиков 0,13 и 0,23 разделились на два анодных и один катодный компонент, а белки пика 0,37 — на два анодных компонента.

**Фракция Б.** Как видно из хроматограммы (рис. 7 Б), исходным

буфером элюируются три пика, а после наложения градиента пять пиков. Максимум спектра поглощения пика 1 лежит в области 270—275 мк, что свидетельствует о наличии нуклеиновых кислот. Судя по спектрам поглощения (рис. 8 Б), пики 2 и 3 состоят из нуклеиновых кислот и белков. Хотя максимум спектров поглощения пиков 0,05 и 0,09

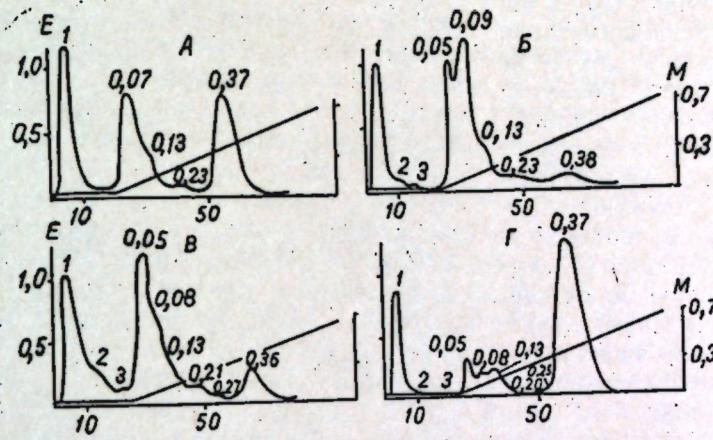


Рис. 7. Хроматограммы белков семян пшена на гидроксилапатите. Обозначения те же, что и на рис. 4. Справа на оси ординат — концентрация фосфатного буфера (pH 7,6)

лежит в области, характерной для нуклеиновых кислот, однако незначительные перегибы в области 280 мк свидетельствуют о наличии белков, присутствие которых было подтверждено осаждением их сульфатом аммония и окрашиванием бромфеноловым синим. Пики 0,13 и 0,23 имеют смешанный характер и только последний пик 0,38 белковый. При электрофорезе белков пика 1 (рис. 9 Б) был обнаружен анодный

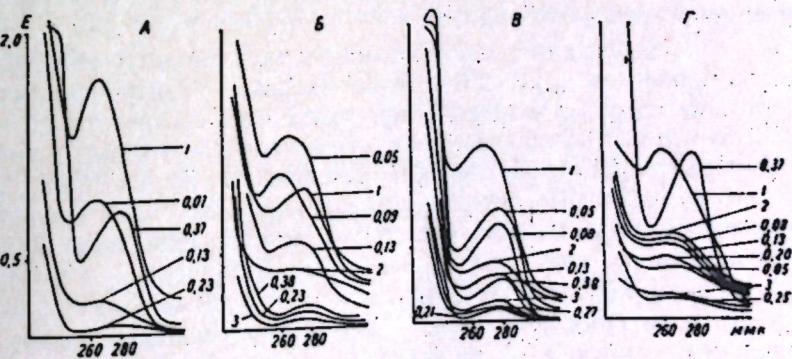


Рис. 8. Спектры поглощения хроматографических пиков, полученных при хроматографии на гидроксилапатите. Справа — концентрация фосфатного буфера. Остальные обозначения те же, что и на рис. 7.

компонент. Его размытость и тот факт, что в некоторых случаях хотя и слабо, но делился на два, свидетельствует о его неоднородности. Количество белка пиков 2 и 3 настолько мало, что исследовать его электрофоретически не удалось. Белки пиков 0,05 и 0,09 разделились на два анодных компонента, а белки пиков 0,13 и 0,23 состоят из катодного и анодного компонентов. Пик 0,38 в отличие от пика 0,23 содержит еще один анодный компонент, который по подвижности превосходит все анодные

компоненты белков предыдущих пиков и выходит за пределы подвижности быстродвижущегося анодного компонента суммарного белка фракции *B*.

**Фракция *B*.** При хроматографии фракции *B* (рис. 7*B*) по сравнению с фракцией *B* заметно нарастание пика 0,05 и последнего белкового пика 0,38, а также снижение пика, вымывающегося вторым после наложения градиента; появляется незначительный пик 0,27. Некоторые пики вымываются при более низких концентрациях буфера. Если пик 1 носит смешанный характер (рис. 8*B*), как и во фракции *B*, то максимум спектра поглощения пика 2 и 3 фракции *B* сдвинут в белковую сторону. Если во фракции *B* в пик 0,05 входили преимущественно нуклеиновые кислоты, то во фракции *B* — белки. Пик 0,08 носит смешанный характер, а в пике 0,13 доля белка еще больше уменьшается. В пиках 0,21 и 0,27 снова возрастает содержание белка. Последний пик 0,38 носит явно белковый характер.

Белки пика 1 оказались состоящими из двух анодных электрофоретических компонентов (рис. 9*B*). Один из двух электрофоретических компонентов на которые делятся белки пиков 2 и 3 соответствует по подвижности основному компоненту пика 1, а второй немного отстает от него. Основные электрофоретические компоненты белков пика 0,05 соответствуют компонентам предыдущих двух пиков. Электрофоретические компоненты пика 0,08 отличаются от компонентов пика 0,05 тем, что здесь появляется еще один, более быстродвижущийся к аноду компонент. Основная электрофоретическая зона пика 0,13 соответствует по подвижности зоне пика 0,08. Пик 0,27 содержит три электрофоретических компонента, причем основная доля катодного компонента фракции *B* сосредоточивается в этом пике. Количество и подвижность электрофоретических зон пика 0,38 соответствует предыдущему пику, однако здесь преобладающей становится вторая анодная зона.

**Фракция *Г*.** На хроматограммах фракции *Г* (рис. 7*G*) обнаружено столько же пиков, сколько и во фракции *B*. Количественно преобладает последний пик 0,37. Спектр поглощения указывает на белковую природу этого пика (рис. 8*G*). Электрофоретически его белки разделились на два анодных компонента (рис. 9*G*), из которых количественно преобладает более подвижный. Остальные пики, за исключением перво-

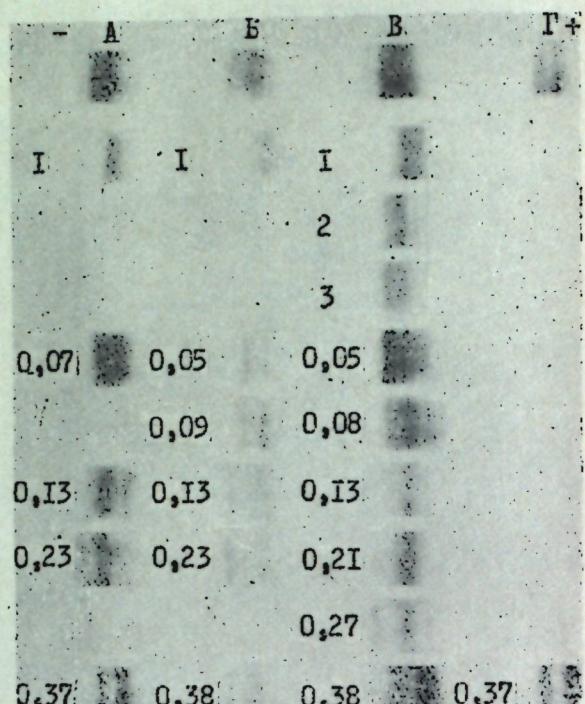


Рис. 9. Электрофорограммы белков при хроматографии на гидроксилапатите. Слева электрофорограммы — концентрация фосфатного буфера

го, в котором сульфатом аммония удается осадить незначительное количество белка, являются небелковыми (рис. 8 *G*), что подтверждается и реакцией с ТХУ.

## Выводы

Методами градиентной экстракции на колонке, хроматографией на ДЭАЭ-целлюлозе и гидроксилапатите были исследованы суммарные солевые экстракты семян нута и фракции, осаждаемые из них сульфатом аммония. Полученные фракции (пики) исследовались электрофорезом на бумаге и по спектрам поглощения в ультрафиолетовом свете.

Методом градиентной экстракции на колонке белковый комплекс семян нута был разделен на шесть фракций, обладающих сложным электрофоретическим составом. Этим же методом были установлены наиболее оптимальные условия для проведения дробного высаливания, а именно в пределах 0—35%; 35—65% и 65—100% насыщения сульфатом аммония. Основные по количеству белковые компоненты высаливаются в последней фракции при концентрации сульфата аммония выше 65% и состоят из двух электрофоретических зон. Второстепенные по количеству белковые компоненты осаждаются сульфатом аммония при более низких его концентрациях и часто элюируются при хроматографии вместе с нуклеиновыми кислотами. Большинство катодных зон высаливаются при насыщении сульфата аммония ниже 35%.

При хроматографии суммарного белкового экстракта и его фракций на ДЭАЭ-целлюлозе получено до восьми хроматографических пиков, а на гидроксилапатите до девяти пиков, обладающих сложным электрофоретическим составом. Методом хроматографии на ДЭАЭ-целлюлозе удобно разделить основные по количеству электрофоретические компоненты. На ДЭАЭ-целлюлозе белки лучше, чем на гидроксилапатите, отделяются от нуклеиновых кислот, однако и на ДЭАЭ-целлюлозе ряд пиков носит смешанный характер, свидетельствующий о том, что некоторые второстепенные по количеству белковые компоненты прочно связаны с нуклеиновыми кислотами и, вероятно, представлены нуклеопротеидами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеева М. В. Труды по химии природных соединений Кишиневского ун-та, 5, 69, 1962.
2. Алексеева М. В. Биохимия, 30, 60, 1965.
3. Вайтрауб И. А., Шутов А. Д., Клименко В. Г. Биохимия, 27, 349, 1962.
4. Вайтрауб И. А., Шутов А. Д. Биохимия, 29, 863, 1964.
5. Гофман Ю. Я., Вайтрауб И. А. Биохимия, 25, 1049, 1960; Труды по химии природных соединений Кишиневского ун-та, 5, 79, 1962.
6. Клименко В. Г. Биохимия, 18, 12, 1953.
7. Леонов Г. Б. Автографат канд. диссерт. Кишинев, 1967.
8. Шутов А. Д., Вайтрауб И. А. Биохимия, 31, 726, 1966.
9. Anaker W., Stoy V. Biochem. Z., 330, 141, 1958.
10. Keil B., Keilova H. Bartosek on proteins, LXXX Column. gradient extraction of proteins. Collection, 27, 2940, 1962.
11. Whitaker L. R., Hughes R. Nature, 183, 603, 1959.

С. В. БАЛТАГА, Л. Т. ГАЙКОВСКАЯ

## ИЗУЧЕНИЕ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ ВЕРХНЕГО МЕЖДОУЗЛИЯ СТЕБЛЕЙ ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ

Исследование гемицеллюлоз стеблей зерновых культур представляет интерес, особенно в связи с вопросами устойчивости растений против полегания.

В Институте физиологии и биохимии растений АН МССР в лаборатории биологического актинометрии (зав. чл.-корр. АН МССР К. В. Морару) оригинальным методом селекции получены новые формы озимой пшеницы, отличающиеся повышенной устойчивостью против полегания [6].

Нами проводится изучение углеводного обмена у стеблей этих новых растений пшеницы [2—5]. Задача настоящего исследования заключалась в том, чтобы дать характеристику гемицеллюлоз в самом начале образования и развития междоузлия у стеблей новых форм пшеницы, осветив вопросы накопления и количественного состава гемицеллюлоз, фракций гемицеллюлоз, а также их растворимости.

Для исследования было взято верхнее, четвертое междоузлие у сортов Скороспелка 3, Одесская 3 и полученных от них форм № 2, № 6, № + 8 б/ост\*, № 2—3А в фазу трубкования. Междоузлие делили на две части. Нижняя, прилегающая к узлу роста (примерно одна треть общей длины), была особенно мягкой и водненной с содержанием 8,1—12,6% сухих веществ; верхняя часть междоузлия (остальные две трети длины) была структурно более сформировавшейся, более прочной с большим содержанием сухих веществ (11,6—20,7%). Содержание спиртонерастворимых веществ в разных частях междоузлия составляло всего 3,9—15,0% от веса свежего материала.

Дифференцированное исследование отдельных частей междоузлия в фазу интенсивного его роста и развития предоставляло возможность более выявить особенности биохимических процессов образования и накопления гемицеллюлоз у стеблей хозяйственно ценных форм озимой пшеницы. Материал выращен в 1967 году в одинаковых условиях на опытном участке лаборатории биологического актинометрии Института физиологии и биохимии растений АН МССР.

Гемицеллюлозы фракционировали на воднорастворимые, извлекаемые растворами щелочи 5- и 24%-ной концентрации, и прочно связанные с α-целлюлозой; методом количественной хроматографии анализировали гидролизаты фракций гемицеллюлоз [1].

Гемицеллюлозы, являясь компонентами клеточных стенок, уже в самом начале образования, роста и развития междоузлий стебля пшеницы содержатся в них в больших количествах (табл. 1). Содержание их в нижней, очень «молодой» части междоузлия у исследованных сортов и форм составляет 33,8—37,0% от веса спиртонерастворимого материала; в верхней части междоузлия находим 34,4—37,6% гемицеллюлоз. В более поздние периоды развития междоузлия (ранее выполненное нами исследование) биосинтез гемицеллюлоз уступает по интенсивности процессам образования и накопления других компонентов клеточных стенок [2, 3].

Исследуемые формы озимой пшеницы отличаются от исходного сорта по уровню накопления гемицеллюлоз. В более молодой части междоузлия у формы № 2 гемицеллюлоз содержитя на 1,5% меньше,

а у формы № 6 примерно на столько же больше, чем у сорта Скороспелка 3; меньше других форм отличаются формы № + 8 б/ост. и № 2—3А от соответствующих сортов по накоплению гемицеллюлоз. В основном такая же картина содержания гемицеллюлоз наблюдается и при рассмотрении данных, полученных при анализе верхней части междоузлия; характерно, что у формы № + 8 б/ост в этой части междоузлия гемицеллюлоз значительно больше по сравнению со Скороспелкой 3.

Таблица 1

Содержание и состав гемицеллюлоз четвертого междоузлия стебля пшеницы в начале его роста и формирования

Исследуемый материал	Нижняя часть междоузлия				Верхняя часть междоузлия					
	Сумма гемицеллюлоз	Продукты гидролиза			Сумма гемицеллюлоз	Продукты гидролиза				
		ксилоза	арabinоза	глюкоза		ксилоза	арabinоза	глюкоза		
Сорт СК-3*	35,3	44,4	15,9	37,9	1,7	36,2	59,3	9,4	30,9	0,6
Форма № 2	33,8	52,0	11,7	34,3	1,8	34,4	65,4	10,5	23,8	0,1
№ 6	37,0	51,6	15,0	32,7	0,8	35,5	57,5	11,6	30,4	0,7
№ + 8 б/ост	35,6	55,3	12,5	31,2	1,1	37,6	61,5	10,2	27,4	0,8
Сорт Од-3	35,2	57,6	10,3	30,9	0,8	36,3	64,4	10,4	24,4	0,7
Форма № 2-3А	34,6	59,2	9,1	30,0	1,5	35,1	62,6	9,1	27,3	0,8

\* В табл. 1—5 обозначены сорта: Скороспелка 3—СК-3, Одесская 3—Од-3.

В продуктах гидролиза гемицеллюлоз нижней части междоузлия и у сортов, и у форм количественно значительно преобладает ксилоза — 44,4—59,2% от суммы сахаров гидролизата (табл. 1). Следовательно, построенный из мономеров ксилозы полисахарид ксилан уже в самом начале образования междоузлия представляет большую часть гемицеллюлоз. Характерно, что у форм пшеницы ксилана в этот период содержится больше, чем у сортов; особенно много его у формы № + 8 б/ост.

В свете современных представлений о структуре ксилана последний рассматривается как сложный гетерополисахарид, разветвленного строения, основная цепь его имеет боковые ветвления из звеньев мономеров арабинозы и глюкуроновой кислоты [7].

Содержание арабинозы у изученных образцов изменялось в зависимости от особенностей сорта и формы от 9,1 до 15,9% суммы моносахаридов гидролизата; у форм пшеницы количество ее меньше по сравнению с сортами. По-видимому, у форм пшеницы макроцепи ксилана в ранний период роста стебля имеют меньше боковых ветвлений, чем у исходных сортов.

По данным содержания глюкозы в продуктах гидролиза можно предположить, что в составе гемицеллюлоз значительную часть (примерно одну треть) составляет глюкан. Содержание глюкана в нижней части междоузлия колеблется у рассматриваемых образцов в пределах 30,0—37,9% суммы гемицеллюлоз, причем у форм, полученных от Скороспелки 3, глюкана меньше, чем у исходного сорта.

Данные содержания сахаров в гидролизатах гемицеллюлоз верхней части междоузлия, то есть более сформировавшейся, дают представление об изменении соотношения гемицеллюлозных компонентов в

\* Сокращенное обозначение формы № + 8 безостая.

процессе роста и развития стебля. Обращает внимание прежде всего значительное увеличение количества ксилана; у сортов процесс новообразования ксилана усиливается в большей степени, чем у форм.

В процессе формирования междоузлия в продуктах гидролиза гемицеллюлоз уменьшается содержание арабинозы, особенно резко у сорта Скороспелка 3 и формы № 6; у Одесской 3 и ее формы № 2—3А уровень содержания арабинозы не изменился. Как видно, в процессе роста и развития междоузлия и у форм, и у сортов для основной цепи ксилана характерно меньше боковых ветвлений. При этом у форм, полученных от Скороспелки 3, боковых ветвлений на 0,8—2,2% больше, а у формы, полученной от Одесской 3, — на 1,3% меньше, чем у соответствующих сортов.

Наблюдаемое усиление биосинтеза ксилана в процессе формирования междоузлия сопровождается ослаблением интенсивности образования глюкана. Количество глюкозы в гидролизатах гемицеллюлоз снизилось на 2,3—10,5% по сравнению с содержанием ее в более ранний период формирования междоузлия. В отличие от других форм у формы № 2 снижение уровня содержания глюкана гораздо интенсивнее и значительно превосходит убыль его у сорта.

Содержащиеся в клеточных стенках гемицеллюлозы характеризуются, как видно из данных табл. 2, неодинаковой растворимостью.

В очень раннюю фазу роста, в самом начале образования междоузлия (нижняя его часть) 11,0—13,4% гемицеллюлоз от общего их содержания легко извлекаются водой, причем у форм этой фракции меньше, чем у исходных сортов; от 65,7 до 70,3% экстрагируется растворами щелочи, а оставшееся количество (16,5—23,1%) остается прочно связанный с целлюлозой и лигнином.

Таблица 2

## Содержание фракций гемицеллюлоз (% от суммы гемицеллюлоз)

Исследуемый материал	Нижняя часть междоузлия			Верхняя часть междоузлия				
	Воднорастворимые	Гемицеллюлозы		Воднорастворимые	Гемицеллюлозы			
		А	Б		А	Б		
Сорт СК-3	13,3	37,1	32,0	17,6	8,80	43,0	26,6	21,8
Форма № 2	12,4	39,0	29,5	19,1	8,10	42,1	31,7	18,0
№ 6	13,4	39,2	31,1	16,5	8,40	41,6	28,7	21,2
№+8 б/ост	11,7	40,4	29,7	18,4	8,60	44,1	26,5	20,6
Сорт Од-3	11,4	42,3	24,7	21,7	8,30	40,2	27,8	23,7
Форма № 2-3А	11,0	37,8	27,9	23,1	7,40	38,7	26,9	26,7

Первой щелочной фракции (гемицеллюлозы А) и у форм, и у сортов больше, чем второй (гемицеллюлозы Б). Формы, полученные от Скороспелки 3, содержали гемицеллюлоз А на 2,1—3,3% больше и гемицеллюлоз Б на 0,9—2,5% меньше по сравнению с исходным сортом; у формы № 2—3А и сорта Одесская 3 наблюдалось обратное соотношение в содержании гемицеллюлоз А и Б.

Существенных различий между формой и сортом в накоплении гемицеллюлоз α-целлюлозы не наблюдалось. Сорт Одесская 3 и его форма № 2—3А содержали этой фракции несколько больше, чем сорт Скороспелка 3 и соответствующие ему формы.

Растворимость гемицеллюлоз изменяется в процессе роста и развития междоузлия. В более сформировавшейся части междоузлия (верхняя часть) доля воднорастворимых гемицеллюлоз у всех образцов за-

метно снижается (7,40—8,80%), возрастает количество гемицеллюлоз А и фракции, не растворимой щелочью.

Воднорастворимая фракция обеих частей междоузлия у форм и сортов идентична (табл. 3); она характеризуется высоким содержанием глюкозы, особенно в более молодой части междоузлия, увеличением

Таблица 3

## Состав воднорастворимой фракции гемицеллюлоз (% от суммы гемицеллюлоз данной фракции)

Исследуемый материал	Нижняя часть междоузлия				Верхняя часть междоузлия			
	ксилоза	арабиноза	глюкоза	галактоза	ксилоза	арабиноза	глюкоза	галактоза
Сорт СК-3	14,6	21,3	53,2	10,8	26,6	22,5	44,1	6,6
Форма № 2	17,6	24,7	44,0	13,6	38,3	20,0	40,1	1,4
№ 6	20,4	32,9	40,8	5,8	19,8	23,1	49,1	7,8
№+8 б/ост	22,6	18,8	49,5	9,0	30,0	16,3	43,8	9,8
Сорт Од-3	23,7	15,3	54,8	6,3	27,0	21,2	42,6	9,3
Форма № 2-3А	26,4	17,8	42,1	13,6	24,5	21,6	42,9	10,7

ксилозы в гидролизатах более сформированной части междоузлия, наличием близких к ксилозе количеств арабинозы и незначительным содержанием галактозы.

Таблица 4

## Состав фракций труднорастворимых гемицеллюлоз (% от суммы гемицеллюлоз соответствующих фракций)

Исследуемый материал	Нижняя часть междоузлия			Верхняя часть междоузлия		
	ксилоза	арабиноза	глюкоза	ксилоза	арабиноза	глюкоза
<i>Гемицеллюлозы А</i>						
Сорт СК-3	64,8	17,6	17,5	79,5	10,5	10,1
Форма № 2	74,3	11,6	14,0	80,0	12,4	7,6
№ 6	71,1	14,5	14,4	78,3	10,7	10,9
№+8 б/ост	76,4	12,6	11,1	81,3	10,8	7,7
Сорт Од-3	80,5	10,4	9,0	82,8	9,6	7,8
Форма № 2-3А	82,4	7,8	9,8	84,4	9,7	6,1
<i>Гемицеллюлозы Б</i>						
Сорт СК-3	49,5	15,8	34,5	71,8	7,2	21,0
Форма № 2	57,5	9,9	32,5	72,5	6,4	21,1
№ 6	56,5	13,0	30,4	65,5	13,8	21,0
№+8 б/ост	61,3	13,2	25,5	67,3	11,6	21,1
Сорт Од-3	67,2	12,0	20,7	76,2	10,9	12,9
Форма № 2-3А	69,5	10,6	19,9	76,8	9,9	13,3
<i>Гемицеллюлозы α-целлюлозы</i>						
Сорт СК-3	15,9	8,5	75,6	17,6	4,2	78,2
Форма № 2	20,0	7,1	72,9	31,5	9,0	59,5
№ 6	21,5	5,2	73,3	19,9	5,8	74,2
№+8 б/ост	19,5	7,5	73,0	21,2	5,4	73,4
Сорт Од-3	20,2	5,5	74,3	31,2	7,1	61,7
Форма № 2-3А	21,3	5,6	70,1	28,2	4,0	67,8

Таблица 5

Растворимость гемицеллюлозных полисахаридов (% от общего содержания полисахарида)

Исследуемый материал	Нижняя часть междоузлия			Верхняя часть междоузлия		
	Фракции гемицеллюлоз					
	полиор- сторимая	гемицеллюлозы		полиор- сторимая	гемицеллюлозы	
		A	B		A	B
<b>Ксилан</b>						
Сорт СК-3 . . . . .	4,3	53,8	35,4	6,3	4,0	57,6
Форма № 2 . . . . .	4,2	55,7	32,6	7,3	4,8	51,5
· № 6 . . . . .	5,2	53,9	24,0	6,8	2,9	57,1
· № + 8 б/ост . . . . .	4,8	55,8	33,0	6,4	4,3	58,6
Сорт Од-3 . . . . .	4,5	59,1	28,8	7,6	3,4	52,1
Форма № 2-ЗА . . . . .	5,0	52,7	32,8	9,4	3,0	52,2
						33,0
						12,0
<b>Глюкан</b>						
Сорт СК-3 . . . . .	18,6	17,1	29,0	25,1	12,6	14,1
Форма № 2 . . . . .	15,9	15,9	28,0	40,4	13,6	13,4
· № 6 . . . . .	16,7	17,4	29,0	26,8	13,6	14,8
· № + 8 б/ост . . . . .	18,7	14,4	24,3	42,4	13,9	12,6
Сорт Од-3 . . . . .	20,0	11,8	16,3	51,7	14,5	11,4
Форма № 2-ЗА . . . . .	15,4	12,3	18,4	53,8	11,8	8,7
						12,9
						66,4

В гидролизатах фракций гемицеллюлоз *A* и *B* количественно преобладает ксилона, причем в первой ее намного больше, чем во второй фракции; количество этого сахара увеличивается в составе продуктов гидролиза гемицеллюлоз *A* и *B* верхней части междоузлия. Глюкозы больше в гидролизатах гемицеллюлоз *B*, количество ее убывает в составе продуктов гидролиза обеих фракций, выделенных из более сформировавшейся части междоузлия.

Фракция не растворимых в щелочи гемицеллюлоз в большой части представлена полимером, образующим при гидролизе глюкозу, количество ее, а также ксилона изменяется существенно при формировании междоузлия только у формы № 2 и сорта Одесская 3.

Изученные формы характеризуются уменьшением количества щелочерастворимого ксилона и некоторым увеличением его в комплексе *α*-целлюлозы (табл. 5). В процессе роста междоузлия обнаруживается тенденция к накоплению нерастворимой фракции ксилона.

Подобно ксилону, глюкан неравномерно распределяется по фракциям.

Растворимость глюкана в процессе роста и развития междоузлия значительно уменьшается; причем это характерно и для форм, и для сортов. Содержание глюкана во всех растворимых фракциях с разной интенсивностью убывает и сильно возрастает в *α*-целлюлозе.

### Выводы

1. В начале образования, роста и развития верхнего междоузлия у стеблей форм и сортов озимой пшеницы одинаково очень интенсивны процессы биосинтеза гемицеллюлоз; последние содержатся в количестве примерно одной трети веса спиртонарастворимого материала и при формировании междоузлия несколько возрастают, затем постепенно убывают до определенного уровня.

2. В гидролизатах гемицеллюлоз найдены ксилона, арабиноза, глюкоза и незначительные количества галактозы. Ксилан в самом начале образования междоузлия представляет большую часть гемицеллюлоз, много также и глюкана; в процессе формирования междоузлия содержание ксилона в гемицеллюлозном комплексе увеличивается, а количество его боковых ветвлений из мономеров арабинозы, по-видимому, уменьшается; убывает содержание глюкана. Изменчивость содержания гемицеллюлозных полисахаридов в общем одинаковая, имеет количественные оттенки у форм и сортов.

3. Изучен состав фракций гемицеллюлоз у форм и сортов и установлены некоторые количественные его особенности.

4. В отличие от ксилона, растворимость которого мало изменяется в процессе формирования междоузлия, глюкан с ростом и развитием стебля в возрастающем количестве оказывается в форме трудногидролизуемого полимера, прочно связанного с *α*-целлюлозой.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Арасимович В. В. и др. Методы анализа пектиновых веществ, гемицеллюлоз и пектолитических ферментов в плодах. Кишинев, РИО АН МССР, 1970.
2. Балтага С. В., Гайковская Л. Т. Сб.: Растительные полисахариды. Кишинев, РИО АН МССР, 1970, стр. 75—97.
3. Гайковская Л. Т., Балтага С. В. Сб.: Растительные полисахариды. Кишинев, РИО АН МССР, 1970, стр. 97—109.
4. Гайковская Л. Т., Балтага С. В. Сб.: Углеводы сельскохозяйственных растений. Кишинев, РИО АН МССР, 1971, (в печати).
5. Гайковская Л. Т. Сб.: Углеводы сельскохозяйственных растений. Кишинев, РИО АН МССР, 1971, (в печати).
6. Морару К. В. Действие условий питания и освещения на озимую пшеницу. Кишинев, изд-во «Карта Молдовеняскэ», 1962.
7. Кочетков Н. К. Химия углеводов. М., изд-во «Химия», 1967, стр. 525—527.

## ГЕНЕТИКА И СЕЛЕКЦИЯ РАСТЕНИЙ

С. И. ПАШКАРЬ, А. И. РОТАРЬ, М. И. БОРОВСКИЙ

## СРАВНИТЕЛЬНО-БИОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДВИДОВ И СОРОДИЧЕЙ КУКУРУЗЫ

## Сообщение 1. Азотистые соединения, свободные сахара и масло пыльцы

Подвиды кукурузы (*Zea mays* L.) и их дикие сородичи подвергались морфологическому, цитогенетическому и, частично, биохимическому изучению (особенно семена) в связи с вопросами их происхождения, классификации и питательной ценности, однако до сих пор эти вопросы не нашли полного разрешения [2, 6, 9, 10, 12, 14].

Сравнительно-биохимические исследования различных органов у подвидов и сородичей кукурузы должны способствовать освещению некоторых сторон филогенетических взаимосвязей между указанными таксономическими группами, имеющими особое значение в процессе биохимической селекции с привлечением межродовой гибридизации [1, 2, 8, 15].

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования пыльцы следующих подвидов кукурузы и их сородичей.

Пленчатая кукуруза (*Z. mays* var. *tunicata*) — зерно пленчатое, изучены 3 формы: Туниката-1 — зерно желтое, Туниката-2 и -3 — зерно белое.

Лопающаяся кукуруза (*Z. mays* convar. *microsperma*). Изучены 2 формы: Рисовая-1 — линия АН-6-1-С-4-3; Рисовая-2 — Рисовая-645 (у обеих зерно мелкое, роговидное, светлое).

Крахмалистая кукуруза (*Z. mays* convar. *amylacea*) — изучен сорт Айвори Кинг, зерно белое, крахмалистое.

Восковидная кукуруза (*Z. mays* convar. *seratina*) — изучен коллекционный № 1990, зерно белое, восковидное (Восковидная-1); и коллекционный № 1790 — зерно желтое, восковидное (Восковидная-2).

Сахарная кукуруза (*Z. mays* convar. *saccharata*) — изучен сорт Попушой ауриу, зерно желтое (Сахарная-1), и линия Попушой ауриу-1-1-ви, зерно желтое (Сахарная-2).

Зубовидная кукуруза (*Z. mays* convar. *dentiformis*) — изучено много сортов, линий и гибридов. Здесь приведены линии и подлинии ВИР 44 — зерно желтое, зубовидное, ВИР 26 — зерно светлое, зубовидное, сорт Днепропетровская — зерно желтое, зубовидное.

Полузубовидная кукуруза (*Z. mays* convar. *aorista*) — изучена линия Н-33, зерно желтое, полузубовидное.

Кремнистая кукуруза (или обычная *Z. mays* convar. *vulgaris*) — изучен сорт Гелбер Ландманс (ГЛМ) и отдельные его линии — зерно желтое, кремнистое; сорт Молдаванка оранжевая — зерно желто-оранжевое, кремнистое.

Трипсакум (*Tripsacum dactyloides* L.) — зерно роговидное, кремовое (36-хромосомная форма).

Теосинте (*Euchlaena mexicana* Schrad.) — зерно роговидное, светлое (20-хромосомная, однолетняя форма).

Конс (Coix lacrima-jobi L.) — зерно мучнистое, кремовое (20 хромосом).

Сорго (*Sorghum vulgare* Pers) — изучены сорта: Местное венече-  
е, Дурра желтая, Джугара карликовая.

Перечисленные формы выращивались на полях Опытной станции селекции и генетике Кишиневского сельскохозяйственного института Отдела генетики растений АН МССР, расположенных в 12 км к югу г. Кишинева в центральной зоне Молдавии, с применением общепринятой для этой зоны агротехники. Пыльцу собирали в период массового цветения растений со всей метелки.

Общий азот определяли полумикрометодом Кильдаля с пересчетом на сырой белок ( $N \times 6,25$ ). Определение масла проводили по его ярусу после извлечения в аппаратах Сокслета. В обезжиренной пыльце определяли содержание белковых фракций: соле-, спирто- и щелочерасторимой. В соле- и щелочерасторимой фракциях — содержание белкового и белкового азота. Следует отметить, что белки солерасторимой фракции осаждались трихлоруксусной кислотой только после нагревания до кипения, белки же щелочерасторимой фракции осаждались ТХУ нормально, т. е. без нагревания [11].

Состав свободных аминокислот и аминокислот белковых гидролизатов определяли методом нисходящей хроматографии на бумаге. Для количественного определения аминокислот руководствовались методами К. В. Успенской, В. Л. Кретовича [13] и Т. С. Пасхиной [7]. Количественное содержание пролина определяли при проявлении хроматограмм 1%-ным раствором изатина по А. Н. Бояркину [4] с последующим измерением плотности на денситометре ЭФА-1 с электронным интегратором ИЭ-1. Свободные сахара, извлекаемые 80%-ным этанолом, разделяли методом нисходящей хроматографии на бумаге. Для уточнения состава свободных сахаров разделяли отдельно кето- и альдосахара [3, 5].

Полученные результаты показали значительную вариабельность всех изученных биохимических признаков, однако пределы колебаний редко выходят за рамки, отмеченные для обычной кукурузы. Как видно из данных табл. 1, пределы вариабельности содержания общего азота между изученными формами и по годам находятся между 3,16 (Восковидная-2) и 4,82 (Сахарная-2). Трудно выделить какую-то одну группу, которая отличалась бы явно повышенным или явно пониженным содержанием сырого белка в пыльце. На довольно высоком уровне находится общий азот в пыльце трипсакум, сорго. Однако, если вспомнить, что семена трипсакум, теосинте значительно превосходят семена кукурузы по содержанию протеина [2, 15], то различия, отмеченные для пыльцы, кажутся совсем ничтожными.

Очень близкую картину обнаруживает распределение фракций азотистых соединений в пыльце различных подвидов и сородичей кукурузы (табл. 2).

Основную часть азота пыльцы у всех изученных форм составляет солерасторимая фракция (38,6—58,8% от общего азота). Любопытно, что максимальную долю (58,8%) эта фракция составляет в пыльце трипсакум. Большую часть общего азота пыльцы исследуемых групп составляет также остаточный азот (от 26,4% у трипсакума до 42,0% от общего азота у Сахарной-1). Явно пониженное содержание остаточного азота в пыльце трипсакум при повышенном содержании лабильной солерасторимой фракции могло бы говорить о большей подвижности азотистых веществ пыльцы трипсакум.

Таблица 1

Содержание общего азота и сырого белка в пыльце различных форм кукурузы  
(% на сухое вещество)

Исследуемые формы	Общий азот			Белок (№ × 6,25)		
	1966 г.	1967 г.	1968 г.	1966 г.	1967 г.	1968 г.
Линия ВИР 26 . . . . .	3,34	3,99	3,96	20,9	24,9	24,7
Линия ВИР 41 . . . . .	3,36	3,38	3,69	21,0	21,1	23,1
Линия ВИР 73 . . . . .	3,76	3,95	—	23,5	23,0	—
Линия Н-33 . . . . .	—	4,10	4,44	—	25,6	27,8
Линия Н-33-3 . . . . .	—	3,70	4,36	—	23,1	27,3
Сорт Стерлинг . . . . .	—	3,54	—	—	22,6	—
Сорт Днепропетровская . . . . .	—	3,61	—	—	21,5	23,4
ГЛМ . . . . .	4,87	4,42	3,94	30,4	27,6	21,3
Молд. ор. . . . .	3,92	3,74	—	—	—	—
Рисовая-1 . . . . .	3,63	3,87	4,00	22,7	24,2	25,0
Рисовая-2 . . . . .	—	4,29	4,28	—	26,8	26,7
Сахарная-1 . . . . .	3,18	3,98	3,46	19,9	24,9	21,6
Сахарная-2 . . . . .	4,82	3,84	—	20,1	24,0	—
Восковидная-1 . . . . .	—	3,56	3,97	—	22,3	24,8
Восковидная-2 . . . . .	—	3,16	—	—	19,8	—
Туниката-1 . . . . .	—	3,74	3,59	—	23,4	22,4
Туниката-2 . . . . .	—	4,17	3,63	—	26,1	22,7
Трипсакум . . . . .	—	4,50	4,17	—	28,1	26,0
Теосинце . . . . .	—	3,39	—	—	21,2	—
Сорго (Местное венечное) . . . . .	3,72	—	—	23,7	—	—
Сорго (Дурра желтая) . . . . .	4,25	—	—	26,8	—	—
Сорго (Джугара карликовая) . . . . .	4,25	—	—	26,8	—	—

Таблица 2

Распределение фракций азотистых соединений в пыльце различных форм кукурузы

Исследуемые формы	Общий азот (сумма фракций)	Фракции (% на сухое вещество)			% азота фракции от общего азота				
		солераст- творимая	спирто- растори- мая	щелоче- растори- мая	остаточный азот	солерас- творимая	спирто- растори- мая	щелоче- растори- мая	
ВИР 44 . . . . .	3,56	1,74	0,17	0,28	1,37	48,9	4,8	7,8	38,5
Н-33 . . . . .	4,16	2,15	0,13	0,41	1,47	51,8	3,1	9,8	35,3
Н-33-3 . . . . .	3,64	1,79	0,14	0,34	1,38	49,1	3,8	9,3	37,8
Стерлинг . . . . .	3,56	1,86	0,11	0,52	1,07	52,2	3,1	24,6	30,1
Днепропетровская . . . . .	3,72	1,85	0,17	0,34	1,36	49,7	4,6	9,1	36,6
ГЛМ . . . . .	4,38	2,15	0,08	0,46	1,69	49,1	1,8	10,5	38,6
Молд. ор. . . . .	3,74	1,88	0,12	0,52	1,22	50,3	3,2	13,9	32,6
Рисовая-1 . . . . .	3,80	1,72	0,16	0,43	1,50	45,2	4,2	11,3	39,3
Сахарная-1 . . . . .	3,92	1,83	0,08	0,36	1,65	46,8	2,0	9,2	42,0
Туниката-1 . . . . .	3,76	1,80	0,12	0,39	1,47	47,6	3,2	10,3	38,9
Трипсакум . . . . .	4,50	2,67	0,19	0,48	1,20	58,8	4,2	10,6	26,4

Распределение белкового и небелкового азота в соле и щелоче растворимой фракциях пыльцы различных форм кукурузы (% на сухое вещество)

Исследуемые формы	Солерасторимая фракция			Щелоче растворимая фракция		
	азот фракции	белковый азот	небелковый азот	азот фракции	белковый азот	небелковый азот
ВИР 44 . . . . .	1,74	1,43	0,31	0,28	0,20	0,08
Н-33 . . . . .	2,15	1,60	0,44	0,41	0,32	0,09
Н-33-3 . . . . .	1,79	1,41	0,38	0,34	0,25	0,09
Стерлинг . . . . .	1,86	1,34	0,52	0,52	0,41	0,11
Днепропетровская . . . . .	1,85	1,43	0,45	0,34	0,14	0,20
ГЛМ . . . . .	2,15	1,70	0,45	0,46	0,35	0,11
Молд. ор. . . . .	1,88	1,49	0,39	0,52	0,42	0,10
Рисовая-1 . . . . .	1,72	1,39	0,33	0,43	0,30	0,13
Сахарная-1 . . . . .	1,83	1,41	0,42	0,36	0,23	0,13
Туниката-1 . . . . .	1,82	1,37	0,43	0,39	0,21	0,18
Трипсакум . . . . .	2,67	1,85	0,82	0,48	0,40	0,08

Как видно из данных табл. 3, подавляющую часть азота солерасторимой и щелоче растворимой фракций составляет белковый азот. При этом трудно выделить какую-либо из изученных таксономических групп по этому признаку.

По составу свободных аминокислот (табл. 4) не отмечено отличий между пыльцой различных форм. По количественному же содержанию отдельных аминокислот выделяется пыльца трипсакум, в составе которой отмечено сильно повышенное содержание лизина + гистидина, аспарагиновой кислоты + серина, глутаминовой кислоты, треонина, аланина, метионина + валина, а также несколько повышенное содержание изолейцина + лейцина и триптофана. Если обратить внимание на данные табл. 5 о несколько пониженном содержании в пыльце трипсакум аминокислот белковых гидролизатов, то можно прийти к выводу, что и в данном случае мы имеем дело с накоплением в пыльце трипсакум в большем количестве легко подвижных свободных аминокислот. Можно предположить, что пыльца трипсакум приспособлена к более быстрой мобилизации необходимых для прорастания пыльцевого зерна соединений, чем пыльца других изученных диких сородичей и подвидов кукурузы.

Следует отметить, что и в пыльце коихс отмечен тот же набор свободных аминокислот, что и у других форм, однако из-за очень малого количества собранной пыльцы определить их количественное содержание не представилось возможным.

По содержанию масла в пыльце (табл. 6) отмечена большая вариабельность, однако эти различия нельзя отнести за счет особенностей какого-либо из изученных подвидов или родов.

Мало колеблется у исследуемых форм коэффициент преломления масла (1,4880 у полузубовидной линии Н-33 и 1,4930 у зубовидной линии ВИР 73). Заметные колебания обнаружили кислотное и эфирное числа масла.

У всех исследуемых нами форм отмечен довольно постоянный состав свободных сахаров пыльцы (табл. 7); обязательное присутствие большого количества глюкозы и фруктозы при значительной вариабельности (вплоть до полного отсутствия) дисахаров мальтозы и сахарозы.

На основании полученных нами биохимических признаков пыльцы все охваченные нами представители трибы майсовых (*Maydeae*) очень близки между

Таблица 5

## Содержание аминокислот в пыльце различных форм кукурузы (мг % на свежую пыльцу)

Лот номенклатуры	Исследуемые формы	Аспарагиновая кислота + серин									
		Аспаргинин	Глутамин	Лизин	Аргинин	Лизин+глутамин	Аспаргинин	Аргинин	Лизин	Глутамин	Аспаргинин
1967	ВИР 44	2,1	26,0	30,2	2,6	19,7	124,2	10,4	40,4	27,2	772,5
1968	Н-33	1,8	6,2	3,3	С.л.	16,0	46,9	3,2	52,8	20,4	—
1968	Н-33-3	1,8	6,5	2,6	С.л.	45,3	61,1	1,4	65,2	19,2	50,9
1968	Рисовая-1	0,0	3,4	2,8	С.л.	7,3	82,4	5,6	45,7	25,6	47,5
1968	Рисовая-2	0,9	15,5	3,1	0,0	3,3	60,4	4,2	42,4	32,8	46,0
1938	Сахарная-1	1,8	6,9	6,5	С.л.	1,9	27,4	2,8	46,3	25,5	46,4
1967	Сахарная-2	1,9	27,4	34,7	8,4	179,2	—	8,3	70,7	16,7	25,4
1968	Сахарная-2	0,9	13,9	14,1	С.л.	4,0	51,2	0,7	71,8	14,6	37,0
1957	Восковидная-2	2,0	9,7	17,3	3,0	92,0	—	7,1	33,6	14,3	17,8
1958	Восковидная-2	1,8	9,3	4,8	С.л.	14,0	45,1	1,4	82,2	18,1	43,5
1967	Восковидная-1	11,0	23,7	8,6	8,4	189,1	—	11,7	33,9	22,2	32,2
1967	Крахмалистая	8,0	10,7	4,7	1,2	162,4	—	7,1	52,6	13,3	26,1
1968	Крахмалистая	0,9	5,3	3,5	0,0	2,7	57,6	2,8	58,1	12,4	37,4
1957	Туниката-1	2,0	2,6	4,3	4,6	94,6	—	7,5	40,1	22,0	24,9
1958	Туниката-1	0,9	2,8	1,8	С.л.	50,5	64,7	4,2	33,9	20,4	33,6
1967	Туниката-2	1,0	4,4	4,3	3,5	146,0	—	5,3	30,0	14,8	20,1
1968	Туниката-2	0,9	3,1	2,4	0,0	47,3	74,6	1,4	41,4	27,2	34,2
1967	Туниката-3	0,0	9,7	3,1	3,4	112,0	—	14,7	72,8	12,8	21,4
1957	ГЛМ	0,9	9,0	4,3	0,0	110,2	—	16,2	31,3	25,9	38,6
1967	Трипсакум	17,6	88,4	28,7	22,4	367,2	—	11,0	99,6	82,4	160,2
1968	Трипсакум	14,5	44,3	17,6	18,2	27,3	295,9	9,1	86,5	73,9	151,4
1967	Теосинте	7,8	18,8	9,3	5,5	264,3	—	9,9	48,0	36,5	74,5
1968	Теосинте	—	—	—	4,5	10,7	2,0	23,3	163,4	6,7	55,5

Содержание свободных аминокислот в пыльце различных форм кукурузы (мг % на свежую пыльцу)

Аминокислоты	ВИР 44	ГЛМ	Рисовая-1	Рисовая-2	Сахарная-1	Сахарная-2	Воско-видная-1	Крахмалистая	Туника-та-1	Трипса-кум	Теосинте
Цистин . . . . .	74,2	102,7	75,4	87,2	131,9	75,6	43,8	67,3	75,8	50,1	77,4
Лизин . . . . .	516,2	555,8	619,0	792,5	646,6	598,6	556,3	555,1	520,4	500,2	709,9
Гистидин . . . . .	299,4	257,7	210,5	395,3	238,8	328,6	191,4	179,4	302,9	60,0	252,8
Аргинин . . . . .	507,9	577,9	561,7	788,5	648,5	640,4	546,3	469,3	602,4	450,6	654,3
Аспараги-новая . . . . .	560,8	704,8	700,3	995,9	620,0	639,3	735,3	565,0	1017,2	446,0	525,3
Серин . . . . .	241,3	245,4	197,2	413,2	265,3	224,8	227,6	318,3	175,8	131,1	369,9
Глицин . . . . .	362,2	349,6	363,1	583,3	883,9	485,1	750,0	394,2	288,7	316,2	432,7
Глутамино-вый к-та . . . . .	1035,5	1060,7	842,2	1024,8	1138,4	694,2	861,5	513,8	1048,7	682,4	1190,6
Треонин . . . . .	279,8	129,1	531,0	595,0	595,0	508,6	630,0	582,9	374,3	260,1	473,2
Аланин . . . . .	397,4	378,2	356,9	570,0	503,7	392,4	464,7	518,3	372,4	231,8	595,6
Метионин +валин . . . . .	369,4	351,4	403,3	645,3	655,4	544,5	214,1	271,4	483,9	156,8	367,0
Фенилала-мин . . . . .	397,2	405,6	360,3	571,9	486,1	417,5	383,5	459,4	400,3	242,7	591,3
Изолейцин +лейцин . . . . .	1783,4	1778,5	1631,0	2352,9	1675,6	1431,9	1067,9	1218,9	1310,1	754,3	1236,5
Сумма ами-кислот* . . . . .	7020,7	7059,4	6851,9	9816,5	8600,5	6891,2	6676,6	6320,8	6498,0	4312,3	7406,4

\*По нашим многочисленным наблюдениям пролина в гидролизатах белка пыльцы очень мало и сумма аминокислот подсчитана без пролина.

Таблица 6

## Содержание масла (% на сухое вещество) и некоторые его показатели в пыльце различных форм кукурузы (1966—1968 гг.)

Год ис-следования	Исследуемые формы	Содер-жание масла	Коэффици-ент пре-ломления 20 D	Кислот-ное число	Эфир-ное число
1966	ВИР 26	3,01	1,4929	—	—
1967	—	4,27	—	—	—
1968	—	2,68	—	—	—
1967	ВИР 44	2,09	—	—	—
1968	—	2,07	1,4881	117,1	328,9
1966	ВИР 73	2,17	1,4930	64,6	135,1
1967	Н-33	3,00	1,4880	90,5	301,0
1968	—	3,16	1,4890	34,2	196,3
1967	Стерлинг	6,99	1,4884	24,8	105,1
1967	Днепропетровская	5,40	1,4896	81,3	294,9
1967	ГЛМ	5,65	1,4883	47,0	290,1
1968	—	3,60	1,4910	34,7	347,8
1966	Молд. ор.	3,35	—	48,9	98,3
1967	—	2,01	—	112,9	338,3
1966	Рисовая-1	1,32	—	44,8	122,2
1967	—	2,76	—	52,7	122,4
1968	—	2,03	—	54,0	235,1
1968	Рисовая-2	2,29	—	60,4	243,9
1967	Сахарная-1	3,11	1,4883	136,6	374,3
1968	—	3,86	—	52,5	242,2
1967	Туниката-1	3,66	1,4900	41,3	129,7
1968	Туниката-2	5,25	—	39,1	125,2
1967	Трипсакум	2,63	1,4889	109,8	352,4
1968	—	1,08	—	81,8	273,0

Таблица 7

Свободные сахара пыльцы различных форм кукурузы\*

Исследуемые формы	Мальтоза	Сахароза	Глюкоза	Фруктоза	Кетосахар X
1	2	3	4	5	6
H-33 . . .	Сл	Сл	++	++	Сл
H-33-3 . . .	Сл	Сл	+++	+++	Сл
Стерлинг . . .	Сл	—	++	++	Сл
Рисовая-1 . . .	Сл	—	++	++	—
Рисовая-2 . . .	Сл	—	+++	+++	—
Сахарная-1 . . .	Сл	—	+++	+++	Сл
Сахарная-2 . . .	Сл	—	+++	+++	Сл
Восковидная-1 . . .	—	—	++	++	—
Восковидная-2 . . .	—	Сл	+++	+++	Сл
Крахмалистая . . .	Сл	—	+++	+++	Сл
Туниката-1 . . .	Сл	—	+++	+++	Сл
Туниката-2 . . .	—	Сл	+++	+++	Сл
Туниката-3 . . .	—	Сл	+++	+++	Сл
Трипсакум . . .	Сл	++	+++	+++	Сл
Теосинте . . .	Сл	++	+++	+++	Сл
Коник . . .	Сл	Сл	++	+	Сл
Сорго . . .	—	Сл	+++	+++	Сл

\*++)—очень интенсивные пятна; ++—интенсивные пятна;  
+—средней плотности; Сл—слабые пятна; —отсутствуют.

собой. Не отстоит далеко по исследованным показателям и представитель трибы *Andropogoneae* — сорго.

Причину трудной прорастаемости пыльцы кукурузы на рыльце сорго или пыльцы коникса на рыльце кукурузы и, наоборот, пыльцы трипсакум и теосинте на рыльце коникса или сорго следует искать по-видимому не в различии состава основных питательных и энергетических компонентов пыльцы, а в некоторых других физиологически активных соединениях, и в тех процес сах, которые возникают в момент встречи пыльцы одного рода или вида с рыльцами или яйцеклеткой другого вида или рода.

## ЛИТЕРАТУРА

- Боровский М. И., Коварский А. Е.: Известия АН МССР, № 11, 25—35, 1967.
- Боровский М. И., Пашкарь С. И. Сб.: Биохимические исследования при селекции кукурузы на качество в условиях Молдавии. Кишинев, изд-во «Картая Молдовеняскэ», 1968, стр. 110—122.
- Бояркин А. Н. Физиология растений, 2, вып. 3, 298—302, 1955.
- Бояркин А. Н. Физиология растений, 3, вып. 4, 381—386, 1956.
- Вечар А. С., Масни М. М. Весні АН БССР, № 1, 62—68, 1966.
- Грушка Я. Монография о кукурузе. М., изд-во «Колос», 1965, стр. 9—39.
- Пасхина С. С. Сб.: Современные методы в биохимии. М., изд-во «Медицина», 1, 1964, стр. 162—180.
- Пашкарь С. И. Сб.: Биохимические исследования при селекции кукурузы на качество в условиях Молдавии. Кишинев, изд-во «Картая Молдовеняскэ», 1968, стр. 19—37.
- Перуанский Ю. В. Сравнительное исследование количественного и качественного состава белка и крахмала в зерне различных подвидов кукурузы. Автореф. дисс. канд. биол. наук. Л., 1957.
- Перуанский Ю. В. Сб. работ аспирантов и молодых научных работников ВИРа, вып. 1, Л., 1958.
- Ротарь А. И. Сб.: Биохимические исследования при селекции кукурузы на качество в условиях Молдавии. Кишинев, изд-во «Картая Молдовеняскэ», 1968, стр. 128—136.
- Смирнова-Иконникова М. И. В кн.: Биохимия культурных растений, т. 1, М.—Л., 1958, стр. 393—511.
- Успенская Ж. В., Кретович В. Л. Сб.: Методы количественной бумажной хроматографии сахаров, органических кислот и аминокислот у растений. М.—Л., изд-во «Наука», 1962, стр. 43—58.
- Уззерокс П., Райдольф Л. Ф. В кн.: Кукуруза и ее улучшение. М., Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 7—53.
- Шуман Ю. М. Сб.: Биохимические исследования при селекции кукурузы на качество в условиях Молдавии. Кишинев, изд-во «Картая Молдовеняскэ», 1968, стр. 123—127.

## МИКРОБИОЛОГИЯ

А. И. ГАРКАВЕНКО, Л. Ф. САВЧЕНКО, Л. П. КОВАЛЬЧУК

## МОРФОЛОГО-КУЛЬТУРАЛЬНЫЕ И ДРУГИЕ СВОЙСТВА АКТИНОМИЦЕТА 10

Культура актиномицета 10, выделенная из почвы Молдавии, занималась нас своей способностью образовывать биологически активные вещества, а также накапливать в мицелии значительное количество липидов и пигментов типа каротиноидов. Целью наших исследований было изучить морфолого-культуральные и некоторые другие свойства актиномицета 10 и определить его видовую принадлежность.

При сопоставлении полученных нами данных с литературными [4, 5, 8] изучаемая культура наиболее подходит к *Actinomyces antibioticus*. Для большей убедительности мы провели сравнительное изучение нашей культуры и *Act. antibioticus* 105/5, полученного из лаборатории, руководимой Н. А. Красильниковым (Институт микробиологии АН СССР). Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительное изучение *Actinomyces antibioticus* 105/5 и актиномицета 10

Среда	<i>Act. antibioticus</i> 105/5			Актиномицет 10		
	Окраска			Окраска		
	среда	колонии	воздушный мицелий	среда	колонии	воздушный мицелий
СР 1 с глюкозой	Светло-желтая	Слегка кремовые	Белый, в старых культурах серый	Светло-желтая	Светло-кремовые	Белый, в старых культурах с розовым оттенком
МПА	Бурая	Желтые	Отсутствует	Темно-коричнев.	Желтые	Отсутствует
Чапека с жидким парфином	Нет роста			Желтая	Лимонно-желтые	Воздушный мицелий отсутствует

Как мы видим, актиномицет 10 по некоторым признакам отличается от штамма 105/5. Так, *Act. antibioticus* 105/5 при росте на среде СР 1 с глюкозой образует мицелий в старой культуре — серого цвета, а мицелий актиномицета 10 — с розовым оттенком.

В определителе Н. А. Красильникова [4] и С. А. Ваксмана [8] указано, что представители *Act. antibioticus* при развитии в молоке цвет последнего изменяют в темный цвет, а при росте на глюкозо-аспарагиновой среде образуют колонии оранжевого или темного цвета, покрытые белым или серым мицелием.

Актиномицет 10 цвет молока изменяет незначительно, а при развитии на глюкозо-аспарагиновой среде слабо или почти не образует воздушного мицелия, колонии желтого цвета. Кроме того, актиномицет 10 очень хорошо развивается на среде Чапека с жидким парафином, в то время как штамм 105/5 на этой среде вовсе не растет. Степень ассимиляции углеводов и азотистых соединений определялась по интенсивности роста актиномицета на агаризованной среде Чапека. Актиномицет 10 хорошо усваивает глюкозу, лактозу, крахмал, а также маннит; несколько слабее галактозу; слабо — мальтозу и сахарозу и очень слабо раффинозу. Не усваивает ксилозу, арабинозу, рамнозу, а также щавелевокислый, лимоннокислый и уксуснокислый натрий. Из источников азотного питания хорошо усваивает нитраты ( $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ ) и пептон, слабее аспарагин и сернокислый аммоний.

Изучаемая нами культура актиномицета на питательных средах растет хорошо, с выраженным воздушным мицелием на среде СР1. Спороносы прямые, короткие. Споры продолговатые, цилиндрические, с обрезанными концами. Оболочка спор гладкая. При развитии на белковых средах (МПА) культура интенсивно образует бурое вещество, которое проникает в субстрат, окрашивая среду в темно-коричневый до бурого цвета.

На среде Чапека с глюкозой рост культуры очень хороший, колонии плоские или слегка выпуклые, сначала бесцветные, затем желтого цвета. Среда окрашена в желтоватый цвет. Воздушный мицелий не развит или слабо развит. На этой среде, но с сахарозой рост удовлетворительный. Колонии желтоватые, мелкие. Среда слегка окрашена в желтоватый цвет. Воздушный мицелий не развит. При замене сахарозы лактозой, галактозой, маннозой или крахмалом, рост очень хороший. Колонии ярко желтые. Воздушный мицелий слабо развит, белый с розовым оттенком. Среда слегка окрашена в желтый цвет.

На среде Чапека с мальтозой рост удовлетворительный. Колонии без воздушного мицелия, буроватые, среда не окрашена.

На среде Чапека с уксуснокислым, щавелевокислым или с лимоннокислым натрием, а также с ксилозой, арабинозой или рамнозой культура не растет.

На крахмало-аммиачном агаре рост очень хороший, колонии желто-кремовые. Воздушный мицелий развит, сначала белый, затем в старых культурах серый. Среда не окрашена.

На среде СР1 рост очень хороший. Колонии беловато-кремовые. Мицелий хорошо развит, белый с розоватым оттенком в старых культурах. Среда не окрашена, в старых культурах слегка желтоватая.

На среде Чапека с парафином рост медленный, но очень хороший, колонии ярко-желтые, лимонного цвета, сильно вросшие в агар. Воздушный мицелий не развит. Среда окрашена в желто-лимонный цвет.

На глюкозо-аспарагиновой среде рост хороший. Колонии желтые. Воздушный мицелий слабо или вовсе не развит. Среда окрашена в желтоватый цвет.

На МПА и МПА с глицерином культура развивается очень хорошо. Колонии желто-грязные. Воздушный мицелий не развит. Среда окрашивается в темно-бурый цвет, который с возрастом культуры становится темно-коричневым. На МПБ рост хлопьевидный. Бульон окрашивается в цвет крепкого чая. На сусл-агаре рост скучный. На рыбном агаре рост удовлетворительный. Колонии грязно-бурые. Воздушный мицелий не развит. Среда вокруг колоний окрашена в буроватый цвет. На ломтиках картофеля рост очень хороший. Колонии сухие, вы-

пуклые. Воздушный мицелий серый. Картофельные ломтики бурые, до темно-коричневого цвета.

На ломтиках моркови рост хороший. Колонии выпуклые, сухие, желтые. Воздушный мицелий не образуется.

На мясо-пептонной желатине (5% желатины и 0,75% агар-агара) рост в виде грязно-желтоватых, голых колоний, среда слегка буреет, желатину разжижает медленно.

На молоке рост слабый, в виде светло-коричневого кольца. Цвет молока почти не изменяется. Молоко слабо пептонизирует.

Культура слабо гидролизует крахмал. Денитрифицирующей способностью не обладает. Энергично образует  $H_2S$  на среде с пептоном и лимоннокислым железом. Среда окрашена в темно-коричневый цвет.

Актиномицет 10 на многих средах обладает хорошо выраженной способностью синтезировать антибиотики актиномицетового комплекса. Нами были изучены антимикробные свойства культуры, а также взаимный антагонизм. Спектр действия проверяли в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, дрожжей, грибов и актиномицетов.

Анатогонические свойства актиномицета проявляются в отношении *Act. erythraeus*, *Staph. aureus* 209 и *Bac. subtilis* 6633. Отмечено подавление роста актиномицета 10 культурой *Act. abicoensis* и *Act. galbus* 16—16—3.

Известно, что представители *Act. antibioticus* образуют актиномицины, нами получены из мицелия актиномицета 10 антибиотические вещества по методике, описанной А. И. Кореняко с сотр. [3]. Выделены красно-оранжевые кристаллы, растворимые в метаноле; бесцветные, растворимые в воде и бесцветные, растворимые в нетролейном эфире. Эти данные также подтверждают сходство нашей культуры с *Act. antibioticus*.

Таким образом, сопоставляя данные морфо-физиологических признаков и биохимических свойств актиномицета 10 и *Act. antibioticus* 105/5, мы пришли к выводу, что они в основном идентичны и почти полностью соответствуют данным, приведенным в определителе Н. А. Красильникова [4] и С. А. Ваксмана [8]. На основании этого изучаемый актиномицет идентифицирован нами как *Actinomyces antibioticus* штамм 10.

Были изучены и другие свойства данного штамма, а именно способность его накапливать в мицелии липиды и пигменты типа каротиноидов, а также определено количественное содержание аминокислот в мицелии\*.

Для получения этих данных, актиномицет культивировали на жидких мучных средах (1, ПаП) и синтетической среде Дюлонэ в колбах Эрленмейера емкостью 1 л с объемом среды 200 мл на качалке (160 об/мин) при 28°C в течение 120 часов. Биомассу определяли весовым методом; общую сумму каротиноидов в нетролейном эфире замеряли на ФЭК М-1, а определение качественного состава пигmenta тонкослойной хроматографией на окси алюминия II степени активности. Растворителем служили системы: петролейный эфир-бензол-метанол (5:5:1) и гексан-acetон (175:5). Спектрофотометрические измерения проводили на СФ-10 и СФ-4 в диапазоне волн 400—550 мкм.

Пигменты из отфильтрованного, промытого и обработанного текучим паром мицелия, после тщательного растирания в ручном гомогени-

\* Определение аминокислот проводили на аминокислотном анализаторе фирмы «Хитачи» в аналитической лаборатории Института ВНИИ синтезбелок сотрудником Рабчук, за что авторы приносят ему благодарность.

заторе экстрагировали до полного обесцвечивания мицелия смесью петролейного эфира ( $t_{\text{кип}} 40-60^\circ$ ) с ацетоном (1:1). Объединенные экстракты промывали водой для удаления ацетона. Водно-ацетоновую фракцию, в которую в основном переходили актиномицины, в дальнейшем не использовали.

Полученный экстракт пигментов в петролейном эфире подсушивали над сульфатом натрия. Общую сумму каротиноидов определяли измерением оптической плотности экстракта на ФЭК-М-1 (фильтр № 3) и рассчитывали в  $\mu\text{g}/\text{г}$  сухой биомассы по стандартной кривой, построенной для синтетического  $\beta$ -каротина [2]. В табл. 2 представлены данные накопления сухой биомассы, свободных липидов и каротиноидов в мицелии актиномицета 10.

Как видно из данных табл. 2, культура актиномицета 10 на некоторых средах накапливает большую биомассу с высоким содержанием в ней липидов и каротиноидных пигментов. Добавление томатной пасты увеличивает содержание их в 3–5 раз, в то время как добавление дрожжевого автолизата в 1,5–2 раза.

Об biosинтезе каротиноидных пигментов актиномицетами до последнего времени сообщений не было. Недавно за рубежом установлено два случая образования каротиноидов актиномицетами [6, 7]. У представителей актиномицетов, в частности из желтой группы, такая способность нами установлена впервые.

Изучение влияния света на накопление пигментов в мицелии актиномицета 10 показало, что освещение является необходимым условием для biosинтеза каротиноидов данной культурой. Это подтверждают данные общей суммы каротиноидов в мицелии культуры, выращенной на мучной среде I при освещении и в темноте (440 и 80  $\mu\text{g}/\text{г}$  сухой биомассы, соответственно).

При культивировании актиномицета на синтетической среде эта разница еще более показательна — при освещении общая сумма каротиноидов составляет 580, а в темноте 20  $\mu\text{g}/\text{г}$  сухой биомассы. Антибиотическая активность культуральной жидкости при этом в обоих вариантах опытов одинаковая.

Учитывая, что многие виды актиномицетов образуют различные пигменты, обладающие антибиотическими свойствами, и что некоторые антибиотики могут давать такой же спектр поглощения, как и  $\beta$ -каротин, нами было проверено наличие антибиотического вещества в элюате пятен из окиси алюминия, полученных при хроматографическом разделении раствора общей суммы пигментов штамма 10. В качестве тест-организмов использовали *Staph. aureus* 209 и *Vac. subtilis* 6633.

Очень небольшую зону подавления роста тест-организмов дает

Таблица 2  
Накопление биомассы, содержание свободных липидов и общая сумма каротиноидов в мицелии *Act. antibioticus* 10

Среда*	Биомасса, $\mu\text{g}/\text{г}$	Общая сумма каротиноидов, $\mu\text{g}/\text{г}$	Свободные липиды, %
Дюлоне . . . . .	5,5	300–500	11,1
Дюлоне+томатная паста (1%) . . . . .	7,2	1104–1640**	не определ.
Среда I . . . . .	17,8	435–543	22,7
I+томатная паста (2%) . . . . .	17,6	1200–1800**	19,2
I+дрожжевой автолизат (2%) . . . . .	14,5	820–866	11,5
ПаП . . . . .	7,6	200–455	2,4

\* Состав среды (г/л): Среда Дюлоне-глюкоза—20,0;  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ —7,5;  $\text{NaCl}$ —5,0;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ —2,0;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —10 мг;  $\text{MgSO}_4$ —1,0;  $\text{CaCl}_2$ —0,4;  $\text{FeSO}_4$ —10 мкг; Среда I—кукурузная мука—40,0; дрожжи прес.—5,0;  $\text{CaCO}_3$ —1,5; Среда ПаП—пшеничная мука—20,0; дрожжи сухие—0,05; лентон—0,5.

\*\* Цифры даны за вычетом пигментов, содержащихся в налипке томатной пасты.

пятно, расположенное на старте, в котором, по-видимому, содержится незначительное количество бесцветного антибиотика, растворимого в петролейном эфире. Ни в одном, ни в другом случае зон подавления роста тест-организмов обнаружено не было. Это указывает на то, что остальные компоненты пигmenta изучаемой культуры не обладают антибиотическими свойствами. Следовательно, эти пигменты не являются антибиотиками. Они существенно отличаются от пигментов-антибиотиков, в частности от актиномицинов, синтезируемых изучаемым штаммом. Актиномицины в основном переходят в водно-ацетоновую фракцию, которая не используется при анализах.

Для определения качественного состава пигментов, полученный экстракт упаривали под вакуумом в токе углекислого газа до получения сухого остатка, который затем растворяли в небольшом количестве петролейного эфира ( $t_{\text{кип.}} 70-100^\circ$ ). Определенное количество раствора наносили на пластинку. В качестве свидетеля служил раствор синтетического  $\beta$ -каротина в петролейном эфире. Элюирование пигментов из окиси алюминия проводили петролейным эфиром и хлороформом.

При разгонке на окиси алюминия экстракта пигmenta в используемой нами системе растворителей получено 5 пятен. Капельные реакции с  $\text{SbCl}_3$  и 98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дали положительные результаты (за исключением стартового пятна), что свидетельствует о каротиноидном характере компонентов пигmenta. Максимумы поглощения некоторых компонентов пигmenta представлены в табл. 3 при культивировании штамма 10 на синтетической среде Дюлоне и мучной среде I.

Таблица 3

## Максимумы поглощения компонентов пигmenta штамма 10

Среда	В петролейном эфире	В хлороформе	В петролейном эфире	В хлороформе
Дюлоне . . . . .	422–444–473	454–485	$\alpha$ -каротин 422–444–473 Ister a. Schudel (1963)	$\alpha$ -каротин 454–485 Goodwin (6955)
То же+томатная паста . . . . .	445–472–503	456–485–520	Ликопин 446–472–505 Ister a. Schudel (1963):	Ликопин 456–485–520 Goodwin (1955)
Среда I . . . . .	426–452–482	440–456–494	$\beta$ -каротин 425–451–492 Cooldwin (1955)	$\beta$ -каротин 446–477–497 Goodwin (1955)
То же+томатная паста . . . . .	445–472–505	—	Ликопин 445–472–505 Ister a. Schudel (1963)	—

Сопоставление данных табл. 3 показывает, что пигменты указанных компонентов можно идентифицировать как  $\alpha$ -каротин, ликопин и  $\beta$ -каротин.

Следует отметить, что число компонентов пигmenta может варьировать от условий культивирования и состава питательной среды. Процесс пигментообразования не зависит от накопления антибиотика в культуральной жидкости.

Данные о содержании свободных липидов (табл. 2) в мицелии штамма 10 показывают, что количество их варьирует в зависимости от состава питательной среды. Наибольшее содержание их (22,7%) отмечено в мицелии при выращивании актиномицета на среде с кукурузной

мукой (среда 1). На среде с пшеничной мукой, дрожжами и пептоном (среда ПАП) мицелий содержит 2,4% липидов. Определенной корреляции между накоплением биомассы, пигментов и липидами не наблюдается.

В табл. 4 представлены данные о количественном содержании аминокислот в мицелии актиномицета 10.

Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что мицелий актиномицета 10 является полноценным по аминокислотному составу. Однако количественное содержание аминокислот значительно меньше, чем в белке дрожжевых клеток.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что актиномицеты, несомненно, являются одной из перспективных групп микроорганизмов в отношении биосинтеза не только антибиотиков, но и других ценных физиологически активных веществ, до настоящего времени пока недостаточно изученных.

Авторы искренне признательны А. И. Кореняко за ценные советы и практическую помощь в работе по идентификации актиномицета 10.

### Выводы

1. Выделен из почвы Молдавии и изучен актиномицет, представляющий большой интерес как продуцент биологически активных веществ.

На основании полученных сравнительных данных он идентифицирован как *Actinomyces antibioticus* штамм 10.

2. Установлено, что *Act. antibioticus* 10 обладает способностью накапливать значительное количество биомассы с высоким содержанием в ней липидов и синтезирует пигменты типа каротиноидов.

Биосинтез этих веществ зависит от состава питательной среды и условий культивирования, и на него не оказывает влияния накопление антибиотика в культуральной жидкости.

### ЛИТЕРАТУРА

- Бехтерева М. Н., Тарасова И. В., Феофилова Е. Г., Кудрявцев В. И., Гольшева М. Г., Белкова Л. А. Микробиология, 36, вып. 1, 46, 1967.
- Вакурова Л. А., Кузнецова В. Г., Колот Ф. Б., Бабьева И. П., Самохвалов Г. Н. Микробиология, 23, 1061, 1964.
- Кореняко А. И., Красильников Н. А., Никитина Н. И., Соколова А. И. Тр. Ин-та микробиологии АН СССР, вып. VIII, 1960, стр. 133.
- Красильников Н. А. Определитель бактерий и актиномицетов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
- Красильников Н. А., Кореняко А. И., Никитин Н. И. Сб.: Биология отдельных групп актиномицетов, М., изд-во «Наука», 1965, стр. 205.
- Murtoni M. P., Prieto A. a. Spella C. Ref. ж-л 9Б711, 1967.
- Olivetti Aldo, Megegalli Edo. Ref. ж-л 9Б711, 1969.
- Waksman S. A. The actinomycetes, v. II, 1961.

Таблица 4  
Аминокислотный состав мицелия  
*Act. antibioticus* 10. Ферментация на среде I

Аминокислоты	Содержание, % на сухое вещество	Аминокислоты	Содержание, % на сухое вещество
Лизин . . . . .	1,13	Глицин . . .	1,06
Гистидин . . . . .	0,55	Цистин . . .	0,33
Аргинин . . . . .	0,76	Валин . . .	1,24
Аспарагиновая к-та .	1,25	Метионин . . .	0,9
Тreon . . . . .	0,89	Изолейцин . . .	0,67
Серин . . . . .	0,50	Лейцин . . .	1,33
Глутаминовая к-та .	2,15	Тирозин . . .	0,35
Пролин . . . . .	0,86	Фенилаланин .	0,58
Аланин . . . . .	1,77	Всего . . . . .	15,81

Э. М. ПЕРЕПЕЛИЦА, П. И. РАЗУМОВСКИЙ

### ИЗУЧЕНИЕ СТЕРИНОВ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ КУЛЬТУРОЙ *ACTINOMICES GRISEUS* 15

В 1964 г. Блох [3] в докладе по случаю вручения ему Нобелевской премии за изучение стероидных соединений заявил, что стерины, образуемые дрожжами и высшими грибами, не могут быть синтезированы бактериями. Однако, спустя некоторое время, появились сообщения, опровергающие это заявление. Шуберт с сотрудниками [4], используя современные методы исследования, обнаружили в культуре *Escherichia coli* холестерин, кампестерин, β-ситостерин и стигмастерин. Одновременно японский исследователь Икекава\* по характерной УФ-адсорбции обнаружил дегидрокампестерин и его Δ<sup>7</sup>-диен. Аналогичная многокомпонентная смесь стеринов была найдена у *Azotobacter chroococcum* [5]. Последующее изучение показало, что у *E. coli* основным компонентом является холестерин, который у азотобактера отсутствует [5]. Шуберт и его сотрудники [4] обнаружили также у *Streptomyces olivaceus* один стерин, а именно холестерин. Другие исследователи [2] указывали, что холестерин в качестве единственного стерина может синтезироваться только на высшем уровне развития живых существ, т. е. у позвоночных животных. У низших же организмов он встречается только в смеси с другими стеринами.

Таким образом, выяснение синтеза стеринов микроорганизмами представляет значительный интерес. В связи с этим нам казалось интересным изучить способность синтезировать стероидные соединения культурой *Act. griseus* 15, в мицелии которой, как было установлено [1], содержатся высокоактивные в биологическом отношении вещества, растворимые в органических растворителях.

### Результаты исследования

Для выполнения поставленной задачи мы проводили хлороформенную экстракцию стероидных соединений из исследуемого материала, омыление и изучение фракций неомыляемых веществ. Исследование подвергался мицелий *Act. griseus* 15, выращенный как на производственной питательной среде, принятой Унгенским биохимическим заводом, так и на синтетических средах (среда Дюлоне, СР-1, среда Чапека).

Мицелий отделяли от культуральной жидкости фильтрованием, высушивали при 60°C и экстрагировали хлороформом в аппарате Сокслета (до исчезновения окраски). Хлороформ удаляли в вакууме (водоструйный насос), оставшийся осадок подвергали омылению 10%-ным раствором спиртовой щёлочи. После омыления неомыляемую фракцию расхроматографировали на окиси алюминия (колонка), получая при этом 7 фракций. Фракция 5 показала высокую биологическую активность при испытании на животных и была исследована химическими методами. Присутствие стеринов контролировали методом цветных реакций Либермана—Бурхардта и Сальковского. Положительные реакции были установлены при исследовании фракции 5, элюированной с колонки смесью бензол + 5% этилацетата. Определение *t<sub>pl.</sub>* производилось на аппарате Коффлера, *λ<sub>al</sub>* снимали в хлороформе. Инфракрасный спектр снимали как в растворе *CCl<sub>4</sub>*, так и в таблетках КВг.

\* Цитировано по Шуберту [4].

### Очистка стериновой фракции

После многократных перекристаллизаций из водного этанола и легкого петролейного эфира из стериновой фракции были выделены белые игольчатые кристаллы (вещество A) с  $t_{\text{пл.}}$ : 138—140°C,  $[\alpha]_D = -33^\circ$ . Данные элементарного анализа: С = 84,41%; Н = 11,91%.

Вещество A хорошо растворимо на холоде в хлороформе, этиловом эфире, ацетоне, в четыреххлористом углероде. При слабом нагревании растворимо в этилацетате и безводном этаноле. ИК-спектр вещества A очень близок к ИК-спектру  $\beta$ -ситостерина, выделенного из растений. Это позволяет сделать вывод о близости структур указанных стеринов и предполагать наличие  $\Delta^5$ -связи в выделенном нами стерине. Однако, все-таки некоторое существующее расхождение в ИК-спектрах (область 800—900  $\text{cm}^{-1}$ ) и некоторые расхождения в растворимости ( $\beta$ -ситостерин нерастворим в  $\text{CCl}_4$  даже при нагревании) указывают на неидентичность вещества A и  $\beta$ -ситостерина.

ИКС вещества A ( $\text{cm}^{-1}$ ): 840; 1670 ( $-\text{C}=\text{C}<$ ); 1050; 3300; 3650 ( $>\text{CH}-\text{OH}$ ).

### Осаждение дигитонином

Дигитонидовый комплекс вещества A получали следующим образом. 0,016 г вещества растворяли в 8 мл 90%-ного этанола при 60°C. К полученному раствору добавляли 6,5 мл 90%-ного этанола, содержащего 0,051 г дигитонина. Реакционную смесь оставляли на ночь при комнатной температуре. Затем выпавший комплекс отфильтровывали и промывали 90%-ным этанолом. Фильтрат и промывные воды объединяли и упаривали до небольшого объема. Вновь добавляли небольшое количество дигитонина в спирте и т. д. Операция повторялась трижды. Осадки, представляющие дигитонид стерина, объединяли.

Дигитонид разлагали, растворяя в 8 мл пиридина при 70°C. Раствор отставали при комнатной температуре 12 часов. Дигитонид осаждали, добавляя избыток эфира, раствор центрифугировали и из надосадочной жидкости извлекали стерин. Выход стерина — 0,0113 г.

### Хроматография в тонком слое

Нами проводилась хроматография как на закрепленном слое силикагеля, так и на незакрепленном слое окиси алюминия. В качестве проявителей на слое силикагеля применяли: а) раствор треххлористой сурьмы в хлороформе (I); б) раствор треххлористой сурьмы в ледяной уксусной кислоте (II); в) 50%-ную о-фосфорную кислоту (III); г) концентрированную серную кислоту (IV); д) фосформолибденовую кислоту (V).

При хроматографии на слое окиси алюминия (III активности) использовали в качестве проявителя пары йода (VI). Результаты хроматографии и используемые нами системы приведены в табл. 1. В качестве свидетелей нами использовался  $\beta$ -ситостерин и холестерин, которые во всех опробованных нами системах давали такое же  $R_f$ , как и вещество A.

Интересные результаты получены при проведении специфической цветной реакции с о-фосфорной кислотой (по Шталию) на слоях силикагеля. Вещество A вело себя как ненасыщенный стерин. При этом

пластинку с разогнанным в системе I (см. табл. 1) веществом A подсушивали на воздухе и опрыскивали 50%-ной о-фосфорной кислотой, нагревали 10 минут при 120°C, а затем в еще горячем состоянии опрыскивали свежеприготовленным 15%-ным спиртовым раствором фосформолибденовой кислоты. Вещество A проявлялось в виде голубого пятна в видимом свете.

### Цветные реакции на стерины

Реакции Либермана-Бурхардта и Сальковского проводились по известным методикам [7]. Вещество A дало также положительный результат при специфической качественной реакции на грибные стерины [6], поведение его было аналогично  $\beta$ -ситостерину и холестерину (см. табл. 2). Реакция осуществлялась следующим образом: вещество A (1 мг) растворяли в хлороформе (0,5 мл) и к полученному раствору добавляли по каплям концентрированную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Раствор встряхивали и оставляли на 1 минуту при комнатной температуре. Наблюдалось окрашивание хлороформенного экстракта в красный цвет, а серная кислота — зеленовато флюoresцировала.

Таблица 1

Величины  $R_f$  вещества A в различных системах

Система	$R_f$	На незакрепленном слое*	
		Система	$R_f$
Бензол-этанол (97+3)	0,2	Петролейный эфир	0,05
(90+10)	0,4	бензол (60+40)	
(50+50)	0,7	Бензол-этанол (92+8)	0,6
Циклогексан-этил- ацетат (85+15)	0,2	—	—
(50+50)	0,6	—	—

\*Окраска пятен при использовании проявителей: I и II красная, III — желтая (флюoresценция в УФ), IV — черная, V — голубая и VI — коричневая.

Изменение хлороформенного экстракта в красный цвет, а серная кислота — зеленовато флюoresцировала.

Таблица 2

Цветная реакция на грибные стерины

Окраска слоя	Испытуемые стероиды					
	вещество A	холес- терин	ситос- терин	эгосте- рин	прег-4-ен-11 $\beta$ , 17 $\alpha$ 21-триол-3,2 $\beta$ -дион	эстра-1,3,5 (10) -триен-3-ол -17-он
Хлороформенный слой	Красный	Крас- ный	Крас- ный	Крас- ный	Бесцветный	Бесцветный
Слой $\text{H}_2\text{SO}_4$	Зелено- ватая флюores- ценция	Зеле- нова- тая флюо- рес- цен- ция	Зеле- нова- тая флюо- рес- цен- ция	Зеле- нова- тая флюо- рес- цен- ция	Темно-красный	Ярко-оран- жевый

Проведенные исследования показали, что культура *Act. griseus* 15, выращенная как на производственной питательной среде, так и на синтетических средах, способна синтезировать ненасыщенные стерины с 3- $\beta$ -гидроксилом. Наличие 3- $\beta$ -гидроксила подтверждается способностью выделенного из мицелия стерина давать осадок с дигитонином. В настоящее время нами проводится работа по идентификации полученного соединения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Богославский В. М., Разумовский П. Н., Семаин Г. С. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции «Использование микробных метаболитов в народном хозяйстве», Кишинев, 1966.
2. Физер Л., Физер М. Стероиды. М., изд-во «Мир», 1964.
3. Bloch K. Angew. Chem., 77, 944, 1965.
4. Schubert K., Rose G., Tümmler R. Hopp-Seyler's Z. physiol. Chem., 339, 293, 1964.
5. Schubert K. Zeitschrift für Chemie, 7, N 8, 289—297, 1967.
6. «Über sterine, Gallensauren und verwandte Naturstoffe», Lettré-Inhoffen-Tchesche, 1, 138, 1954.
7. Williams B. L. and Goodwin T. W. Phytochem., 4, 81, 1965.

Л. Л. ЕФРЕМОВА, Ф. Д. КОСТИК

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ ГРИБА *RHIZOPUS ARRHZIZUS FISCHER*

В естественных условиях микроорганизмы активно расщепляют пектин, целлюлозу и ее соединения, крахмал и другие полисахариды [12, 17].

В отделе микробиологии АН МССР из разлагающегося естественного субстрата был выделен гриб *Rhizopus arrhizus*, который способен за 16—20 часов полностью макерировать корневища ириса. Нами изучались некоторые гидролитические ферменты этого гриба.

Известно [14, 15], что активность так называемых «макерирующих ферментов» находится в четкой корреляции с активностью полигалактуроназы [14]. Исходя из этого, при изучении макерирующих ферментов гриба *Rhizopus arrhizus* в нашу задачу входило охарактеризовать его пектолитические ферменты. Однако, согласно Рейду [5], возможно существование непектолитических «макерирующих» ферментов. По нашим предположениям, такими ферментами могут быть также целлюлазы, которые мы и изучали в составе ферментного комплекса гриба.

## Материалы и методы

Гриб *Rhizopus arrhizus* воспитывали на минеральной среде следующего состава: 1.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — 2,0 г; 2.  $\text{MgSO}_4$  — 0,5 г; 3.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  — 1 г; 4. Вода дист. — 1 л. Источником углерода служили измельченные корневища ириса, которые добавляли в количестве 10%. Гриб выращивали 120 часов при температуре 30°C на качалках при 120—160 об/мин. По окончании культивирования мицелий от культуральной жидкости отделяли центрифугированием. Ферментные препараты получали осаждением тремя объемами охлажденного до —5°C ацетона на один объем культуральной жидкости. Осадок ферmenta высушивали до воздушно сухого состояния при последовательной обработке охлажденным ацетоном и эфиром. Для исследования брали три ферментных препарата, полученных в разное время.

## Методы определения активности пектолитических ферментов

Определение общей пектолитической активности проводилось медным методом согласно инструкции ВНИИФСа [2]. Деполимеризующую полиметилгалактуроназу определяли по спо-

собности разжигать 1%-ный свекловичный пектин при оптимальных условиях (рН 4,1; температура 35°C; время гидролиза 30 мин.), осаждающую — по редуцирующим веществам. Редуцирующие вещества определяли согласно методу Нельсона, Сомоджи в модификации [1, 11, 13].

Активность осаждающей полиметилгалактуроназы выражали в мг галактуроновой кислоты, образуемой при действии 0,5 мг ферментного препарата в условиях опыта.

Активность пектинметилэстеразы находили по методу Кертеца [10] и выражали в мг —  $\text{OCH}_3$ -групп, образуемых 1 мг фермента в течение часа, рН 4,1, температура 30°C.

## Методы определения активности компонентов целлюлазного комплекса

Активность  $C_1$ -фермента измеряли по количеству растворимых сахаров, образующихся из нерастворимого целлюлозного субстрата, применяя методику Н. А. Родионовой, Н. А. Тиуновой [6]. Сахара определяли колориметрическим методом по Нельсону, Сомоджи в модификации [1, 11, 13].

Для определения активности  $C_x$ -фермента использовали метод измерения падения вязкости [16] и увеличения редуцирующей способности инкубационной смеси, где в качестве субстрата применяли растворы  $\text{Na-KMnO}_4$  [7].

Активность целлюбиазы определяли по возрастанию редуцирующей способности инкубационной смеси [7].

Гемицеллюлазу определяли по методике А. И. Салмановой [8] с некоторой модификацией на субстрате — гемицеллюзах, которую получали из корневищ ириса извлечением  $\text{NaOH}$  при двукратной очистке. Во всех случаях редуцирующие сахара определяли по Нельсону и Сомоджи в той же модификации.

В качестве субстрата для определения активности  $C_1$ -фермента применяли также клетчатку корневищ ириса. Клетчатку получали из корневищ ириса после двукратного удаления из них свободных сахаров, пектина, крахмала и гемицеллюз [3, 4].

Активность амилазы определяли за 2 часа инкубации 1 мл 0,1%-ного раствора фермента с 1 мл 1%-ного раствора растворимого крахмала и 1 мл ацетатного буфера, рН 5,3, температура 40°C (оптимальные условия для гриба подбирались).

Редуцирующие сахара определяли по Нельсону, Сомоджи; активность выражали в мг глюкозы, образуемой при действии 1 мг ферментного препарата.

## Результаты исследований

При изучении спектра гидролитических ферментов гриба *Rhizopus arrhizus* были обнаружены следующие ферменты: пектолитические, целлюлазные и амилазные. Нами определялась активность отдельных пектолитических ферментов и целлюлаз гриба.

Данные по определению ферментативной активности компонентов пектолитических ферментов гриба *Rhizopus arrhizus* представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что гриб обладает высокой полиметилгалактуроназной активностью как разжижающей, так и осаждающей. Активность пектинметилэстеразы незначительна.

Таблица 1  
Пектолитическая активность различных  
ферментных препаратов гриба  
*Rhizopus arrhizus*

Общая активность (в ед. активности на 1 г фер- ментного препарата)	Активность по- лиметилгалак- туроназы		Активность пек- тиниметилэсте- разы (мг ОСН, на 1 мг ферментного препарата)
	Активность раз- рушающая (в % активности пек- тиниметилэсте- разы на 1 мг фер- ментного препарата)	Активность пек- тиниметилэсте- разы (мг глюкозы на 1 мг фер- ментного препарата)	
3500	70	2,34	$0,2 \cdot 10^{-2}$
3700	73	2,50	$0,23 \cdot 10^{-2}$
4000	75	3,00	$0,4 \cdot 10^{-2}$

При определении комплекса целлюлолитических ферментов были обнаружены С<sub>1</sub>-, С<sub>x</sub>-ферменты, целлобиаза и гемицелллюзаза. Активность их представлена в табл. 2.

Таким образом, активность С<sub>1</sub>-, С<sub>x</sub>-ферментов изучаемого гриба невелика.

Активность целлобиазы и гемицелллюзазы несколько выше.

Активность С<sub>1</sub>-фермента определяли также на нескольких субстратах: целлофане, хлопковом волокне, пергаменте, фильтровальной бумаге, клетчатке корневищ ириса. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, С<sub>1</sub>-фермент является высокоспецифическим, его активность на клетчатке корневищ ириса в 10 раз больше, чем на других субстратах, то есть С<sub>1</sub>-фермент предпочтительнее действует на свой специфический субстрат, на котором выращивался гриб.

Активность амилазы гриба *Rhizopus arrhizus* при определении ее через 30 минут инкубации фермента с субстратом не была обнаружена, при увеличении же времени инкубации до 2 часов она составляла 7,8–8 мг глюкозы на 1 мг ферментного препарата.

Нами определялись также активности β-галактозидазы и сахаразы [9], которые составляли 0,7 мг и 1,6 мг глюкозы соответственно на 1 мг ферментного препарата.

Были определены активности ферментов дегидрогеназы, глюкооксидазы, щелочной протеазы, фосфорилазы. Активности перечисленных ферментов не обнаружено.

## Выводы

1. Основными ферментами гриба *Rhizopus arrhizus* являются пектолитические, в составе которых обнаружены деполимеризующая и осахаривающая полиметилгалактуроназы, пектиниметилэстераза.

Таблица 2

Активность целлюлаз различных  
ферментных препаратов гриба  
*Rhizopus arrhizus*

Активность С <sub>1</sub> - фермента (ед. активности)	Активность С <sub>x</sub> -фермента		Активность цел- лобиазы (мг глю- козы на 1 мг фер- ментного препарата)	Активность геми- целллюзазы (мг глю- козы на 1 мг фер- ментного препарата)
	осахаривающая (мг глюкозы на 1 мг фер- ментного препарата)	деполимеризую- щая (% разжи- жения КМЦ)		
0,120	0,0575	10	0,35	0,29
0,130	0,0605	20	0,40	0,20
0,126	0,0580	23	0,44	0,42

Таблица 3

Активность С<sub>1</sub>-фермента на различных  
субстратах (в ед. активности)

Целло- фан	Хлопок не- обезвожен- ный	Хлопок обезвожен- ный	Перга- мент	Филь- троваль- наяbu- мага	Клетчатка ириса
0,130	0,130	0,120	0,220	0,110	1,30
0,132	0,131	0,123	0,210	0,100	1,26
0,132	0,125	0,118	0,205	0,090	1,34

2. В комплекс целлюлазы гриба входят С<sub>1</sub>-, С<sub>x</sub>-ферменты, целлобиаза и гемицелллюзаза. Установлено, что С<sub>1</sub>-фермент является высокоспецифическим.

3. Кроме пектолитических ферментов и целлюлазы в составе гидролитических ферментов гриба *Rhizopus arrhizus* выявлены амилаза, β-галактозидаза, сахараза.

Ведется дальнейшее изучение гидролитических ферментов гриба.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Верховцева И. Я. Микробиология, XXXIV, вып. 3, 1965.
2. Временная инструкция ВНИИФСа, 1963.
3. Джермин М. В. кн.: Биохимические методы анализа растений. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
4. Ермаков А. И., Арасимович В. В., Смирнова-Иконникова М. И., Мурри И. К. Методы биохимического исследования растений. М., 1952.
5. Рейд В. В. В сб.: Производство и применение ферментных препаратов в пищевой промышленности, перев. под ред. Р. В. Фениксовой. М., Пищепромиздат, 1963.
6. Родионова Н. А., Тиунова Н. А. В кн.: Ферментативное расщепление целлюлозы. М., изд-во «Наука», 1967.
7. Родионова Н. А., Тиунова Н. А., Фениксова Р. В., Тимохин И. М., Финкельштейн М. З., Мартинович Л. Н. Прикладная биохимия и микробиология, 2, вып. 2, 1966.
8. Салманова Л. С., Горбачева Е. Л., Нуждина Г. Л. В сб.: Технология, биохимия и контроль пива, безалкогольного производства и вторичного виноделия. Тр. ЦНИИПБВ пром. 9. М., 1962.
9. Самнер Д., Соммерс Г. Химия ферментов и методы их исследования. М., 1948.
10. Deshpande K. R. J. Indian Botanikal Soc., 40, 3—4, 1961.
11. Nelson J. Biol. Chem., 155, 375, 1944.
12. Остэ Семацу, Аикава Тадахару, Такахара Носимаса Хакко Когаку Дзасси. J. Ferment. Technol., 42, N 6, 1964.
13. Somogyi J. Biol. Chem., 195, 19, 1952.
14. Suzuki Niroshi, Abe Tokashi, Urade Michiko, Nisizawa Kusutosi, Kuroda Akio Hakko Kogaku Zasshi. J. Ferment. Technol., 45, N 2, 1967.
15. Suzuki Niroshi, Nemii Noriko, Nisizawa Kasutosi, Kuroda Akio Hakko Kogaku Zasshi. J. Ferment. Technol., 45, N 11, 1967.
16. Whintaker D. R., Hanson K. R., Datta P. K. Can. J. Bioch. Physiol., 41, 671, 1963.
17. Vlaushofer H., Hollans F., Z. Zuckerind, 17, N 6, 1967.

## ФИЗИОЛОГИЯ ЖИВОТНЫХ

Г. П. КРАЧУН

### О СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВЗАИМООТНОШЕНИЯХ ЯДЕР ГИПОТАЛАМУСА С ГИППОКАМПАЛЬНОЙ ФОРМАЦИЕЙ У КРЫС

Многочисленными экспериментальными исследованиями показано, что гипоталамус принимает непосредственное участие не только в регуляции и осуществлении вегетативных функций организма как высший подкорковый центр вегетативной нервной системы, но и в обеспечении высших функций мозга.

Организация функций гипоталамуса — один из наиболее сложных вопросов в изучении механизмов интегративной деятельности мозга. Без решения этого вопроса всегда возникают трудности при попытке вскрыть механизмы высшей нервной деятельности, инстинктивного и эмоционального поведения (с позиций единства и взаимосвязи структуры и функции) как в условиях нормальной жизнедеятельности организма, так и в условиях клиники.

Являясь одним из филогенетически древнейших образований головного мозга, гипоталамус в процессе эволюции позвоночных животных прошел этапы прогрессивной цитоархитектонической, топологической и ходологической дифференцировки [10, 19, 21, 33, 35, 46]. Свидетельством этого процесса, как показали экспериментальные исследования [1, 2, 3, 4, 5—8, 28, 34, 37], явилось образование у млекопитающих гипоталамо-неокортикальной системы интеграции, что позволяет представить в настоящее время гипоталамус как систему тонкой балансировки возбудимости неокортекса.

В плане изучения межцентральной организации функций ядер гипоталамуса с корковыми формациями мозга у млекопитающих задача настоящей работы состояла в исследовании ответных электрических реакций архикортиекса (гиппокампальная формация), вызванных раздражением медиальной преоптической области переднего гипоталамуса — центрального звена терморегулирующего рефлекса [38, 43, 47], а также латерального гипоталамуса — нервного центра поиска и потребления пищи [12, 24, 42].

#### Методика

Работа выполнена на 36 белых крысах весом 180—300 г в условиях острого опыта. Под эфирным наркозом производилось удаление крыши черепа и твердой мозговой оболочки. В дальнейшем в качестве наркоза использовалась внутрибрюшинно вводимая смесь нембутала (10—15 мг/кг) и хлоралозы (5—7 мг/кг). Раздражение ядер гипоталамуса осуществлялось через биполярный стальной электрод (межэлектродное расстояние 0,2—0,4 мм, диаметр кончика — 40—70 мк) прямоугольными импульсами тока напряжением 5—20 в, длительностью импульса



Рис. 1. Гистологический контроль локализации раздражающих и отводящих электродов: *a* — Кончик раздражающего электрода в медиальной преоптической области (стрелка); *b* — кончик раздражающего электрода в латеральном гипоталамусе; *c* — кончик отводящего электрода в гиппокампальной формации на уровне разветвления апикальных дендритов пирамидных и гранулярных нейронов (стрелка)

0,05—0,5 мсек и частотой следования 1 импульс в 10 сек. Отведение потенциалов в гиппокампе производилось монополярным способом с диаметром кончика электрода 50—60 мк, путем последовательного ступенчатого погружения отводящего электрода. Погружение раздражающих и отводящих электродов осуществлялось стереотаксически по атласу [22] с дополнениями к последнему Бернардис, Скелтона [17].

При оценке локализации вызванных потенциалов в гиппокампальной формации руководствовались работой Ангевина [15]. Регистрация ответов производилась на шлейфном осциллографе. В течение всего опыта контролировалась температура тела животного и поддерживалась необходимый температурный режим (37°). Маркировка локализации погруженных электродов (раздражающих и отводящих) осуществлялась по методу Эдриана и Моруцци [11]. Локализация электродов контролировалась после каждого опыта на фронтальных срезах мозга толщиной 60—90 мк, окрашенных кармином по методу Орта [9]. Результаты гистологического контроля приведены на рис. 1.

#### Результаты исследования и их обсуждение

При раздражении ядер гипоталамуса были выявлены следующие особенности распределения и характера вызванных потенциалов в гиппокампальной формации.

При стимуляции медиальной преоптической области гипоталамуса (рис. 2) в зоне alveus и разветвления базальных дендритов пирамидных клеток дорсального гиппокампа зоны CA 1,2 регистрировался вызванный ответ отрицательной полярности с латентным периодом 8—

10 мсек (рис. 2, б), с предшествующим коротколатентным (1—2 мсек.) позитивным колебанием. Смещение отводящего электрода вентрально-направлении способствовало увеличению амплитуды коротколатентного компонента ответа с его максимумом в области тел пирамидных нейронов (рис. 2, в). Незначительное падение амплитуды составляющих потенциалов отмечалось в области начального сегмента апикальных дендритов пирамидных клеток (рис. 2, г). В месте разветвления апикальных дендритов пирамидных нейронов (*stratum lacunosum-moleculare*) ответ подвергался инверсии на негативную волну; выраженностя реакции несколько падала при входжении отводящего электрода в супрагранулярный слой зубчатой фасции (рис. 2, е). Дальнейшее погружение отводящих электродов в зубчатую фасцию приводило к инверсии негативного ответа с выраженной позитивностью на уровне СА3 гиппокампа (рис. 2, ж, з). В тех случаях, когда отводящий электрод из области разветвления апикальных дендритов смешался в вентральном направлении и не попадал в слой гранулярных нейронов зубчатой фасции, которая оставалась латерально по отношению к ходу электрода, при расположении отводящего электрода на границе *subiculum* и зоны СА 1 гиппокампа, наблюдалось градуальное падение амплитуды негативного ответа.

Насколько потенциалы гиппокампа «специфически» отражают приход гипоталамической импульсации? Иными словами, не являются ли вызванные потенциалы в гиппокампе при раздражении гипоталамуса отражением включения петлями тока рядом расположенных структур дienceфалона?

Хотя основное внимание было направлено на исследование распространения ответных реакций в гиппокамповой формации при стимуляции именно ядер гипоталамуса, нами в качестве контроля производилось раздражение структур, расположенных дорсально и вентрально от исследуемого ядра гипоталамуса. На рис. 3 представлены ответы в области апикальных дендритов зоны СА 1,2 гиппокампа при раздражении медиальной преоптической области и перегородки. При таком «послойном» продвижении раздражающего электрода наблюдается лучшая выраженностя ответа при стимуляции срединно-вентрального отдела медиальной преоптической области (рис. 3, ж). Стимуляция этой области вызывает электрическую реакцию, состоящую из коротко- и длиннолатентного компонентов. Этот ответ почти исчезал при смещении отводящего электрода в область хиазмы (рис. 3, з). В дорсальных отделах медиальной преоптической области (рис. 3, е) ответ имел меньшую амплитуду.

По сравнению с медиальной преоптической областью, совершенно иные вызванные ответы наблюдались при стимуляции передней комиссуры (рис. 3, д), собственного ядра передней комиссуры (рис. 3, г), волокон свода (рис. 3, б, в) и латерального ядра перегородки (рис. 3, а).

Обращает на себя внимание тот факт, что латентный период был наиболее коротким у ответов, вызванных стимуляцией медиальной преоптической области, волокон свода и латерального ядра перегородки. Короткий латентный период потенциала, вызванного раздражением медиальной преоптической области гипоталамуса, позволяет предположить существование олигосинаптической системы передачи импульсов в гиппокамп.

По выраженности потенциалов на уровне пирамидных нейронов гиппокампа, вызванных раздражением медиальной преоптической области, наши данные согласуются с работой Фельдмана [25]. Следует добавить, что в опытах этого автора электрические реакции идентично-

го характера вызывались и при раздражении медиальных отделов перегородки у кошки, что, по-видимому, обусловлено существованием прямых связей между этими структурами мозга [45].

Позитивные (либо позитивно-негативные) реакции пирамидных нейронов, зарегистрированные нами у крыс при стимуляции медиальной преоптической области, а другими авторами при раздражении медиальной зоны перегородки у кроликов [13, 14, 23, 26] и обезьян [29] следует рассматривать как внеклеточное проявление тормозного постсинаптического процесса [14, 29].

Наряду с синаптической активацией тел пирамидных клеток медиальная преоптическая область оказывает влияние и на апикальные дендриты пирамидных и гранулярных нейронов гиппокампальной формации, поскольку, согласно нашим данным, в области *stratum lacunosum-moleculare* можно зарегистрировать коротколатентную — 2—4 мсек. негативную волну. Извращение электрической реакции при смещении отводящего электрода из области апикальных дендритов гранулярных клеток в слой их тел, по-видимому, свидетельствует об ортодромном характере активации гранулярных нейронов апикальными дендритами, подобно тому, что наблюдается при стимуляции перфоративного тракта [30, 31, 32]. Окончательно решат этот вопрос дальнейшие микроэлектродные исследования.

На рис. 4 приведены записи характера распределения вызванных потенциалов в гиппокампальной формации при раздражении латерального гиппокампа. На поверхности гиппокампа (рис. 4, а) вызванные потенциалы были в видеmonoфазного отрицательного колебания небольшого по амплитуде с коротким латентным периодом — 2—3 мсек. При погружении отводящего электрода в толщу гиппокампа амплитуда коротколатентного ответа увеличивается (рис. 4, б, в), появляется колебание потенциала с длинным латентным периодом — 20—30 мсек. Коротко- и длиннолатентные компоненты ответа максимально выражены на уровне разветвления апикальных дендритов пирамидных и гранулярных нейронов (рис. 4, г). На уровне тел гранулярных нейронов зубчатой фасции гиппокампальной формации (рис. 4, е) коротколатентный компонент подвергался инверсии через промежуточный потенциал (рис. 4, д). Инверсия длиннолатентных компонентов происходит глубже в области ворот зубчатой фасции (рис. 4, ж, з). Особенно хорошо длиннолатентные компоненты ответа выявлялись в условиях углубления наркоза, а также при ритмической стимуляции 1—3 гц.

Как видно на рис. 5, з, и, коротколатентные компоненты ответа, регистрируемые в *stratum lacunosum-moleculare*, связаны со стимуляцией латерального гиппокампа. Длиннолатентные потенциалы ответа особенно четко выявлялись при раздражении «неопределенной зоны» (*zona incerta*) субталамуса (рис. 5, ж). Вентральное ядро таламуса вызывало коротколатентные реакции отрицательной полярности в области тел пирамидальных нейронов и положительные — в зоне *stratum lacunosum-moleculare* (рис. 5, г, д, е). Такое распределение электрических реакций при стимуляции вентрального ядра таламуса можно объяснить образованием диполя пирамидными нейронами, подобно тому, который формируется в других слоистых структурах мозга, в частности в *tectum opticum* [40].

Потенциалы в области *stratum lacunosum-moleculare*, вызванные раздражением передней группы ядер таламуса (передне-вентрального ядра, рис. 5, б), имели, как правило, сложную форму. Латентный период начального отрицательного колебания варьировал в пределах от

2 до 8 мсек., что зависело от локализации раздражающего электрода в передней группе ядер таламуса. В дорсальных отделах ядра ответы были выражены незначительно (рис. 5, а).

Морфологические исследования путей, восходящих из латерального гипоталамуса в гиппокамп, представляются противоречивыми. Так, у крыс Мур, Геллер [36] не обнаружили связей латерального гипоталамуса с архикортексом. Рэйzman с соавторами [41] видел у крыс окончание волокон латерального гипоталамуса только в presubiculum ретрогиппокампальной области, а Блэкстед с соавторами [18] — в subiculum. Как подчеркивает Фьюкс [27], разрушение латерального гипоталамуса приводит к интенсивному люминесцентному свечению катехоламиновых терминалов в области разветвления апикальных дендритов пирамидных нейронов.

Полученные нами данные при раздражении латерального гипоталамуса позволяют заключить, что коротколатентные компоненты ответов с фокусом максимальной активности на уровне разветвления апикальных дендритов пирамидных и гранулярных нейронов опосредованы через прямую восходящую систему и являются электрофизиологическим подтверждением люминесцентно-микроскопического исследования Фьюкс [27]. Длиннолатентные компоненты ответа подразумевают полисинаптический характер передачи импульсов из латерального гипоталамуса. Следовательно, латеральный гипоталамус передает в архикортекс два качественно различных типа информации. Будущие исследования покажут их функциональное значение.

Как следует из наших данных, наряду с гипоталамическими ядрами, тесные межцентральные взаимоотношения с архикортексом имеют таламические ядра, в частности передне-вентральное ядро. В опытах на кошках [16] уровень тэта-ритма падал в гиппокампе (в ответ на внешние сенсорные раздражения) после билатеральной коагуляции передне-медиального и передне-вентрального ядер таламуса. Он исчезал полностью, если коагулировали передний гипоталамус [20]. Гипоталамус регулирует функциональную активность архикортекса независимо от среднемозговых образований: исследования на препарате «классического» cereveau isolé [34], «высокого» cereveau isolé [44] у кошек показали отсутствие изменений в вызванной «спонтанной» электрической активности гиппокампа при внешних раздражениях.

Подводя итог вышеприведенному, можно заключить, что вегетативные нервные центры гипоталамической области: терморегуляции (медиальная преоптическая область) и поиска пищи (латеральный гипоталамус) образуют тесные функциональные системы с гиппокампом, определяя его электрическую активность. Учитывая тот факт, что основным «выходом» гиппокампа являются сетевидные образования среднего мозга [39], можно предположить, что функциональное значение этих систем состоит в тонкой динамической регуляции (в тесной зависимости от воздействий внешней и внутренней среды организма) восходящего потока импульсов из среднемозговых образований в передний мозг.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Анохин П. К. Биология и нейрофизиология условного рефлекса. М., изд-во «Медицина», 1968.
2. Баклаваджян О. Г. Вегетативная регуляция электрической активности мозга. Л., изд-во «Наука», 1967.
3. Белехова М. Г. Физиологический журнал СССР, 49, 1318—1329, 1963.

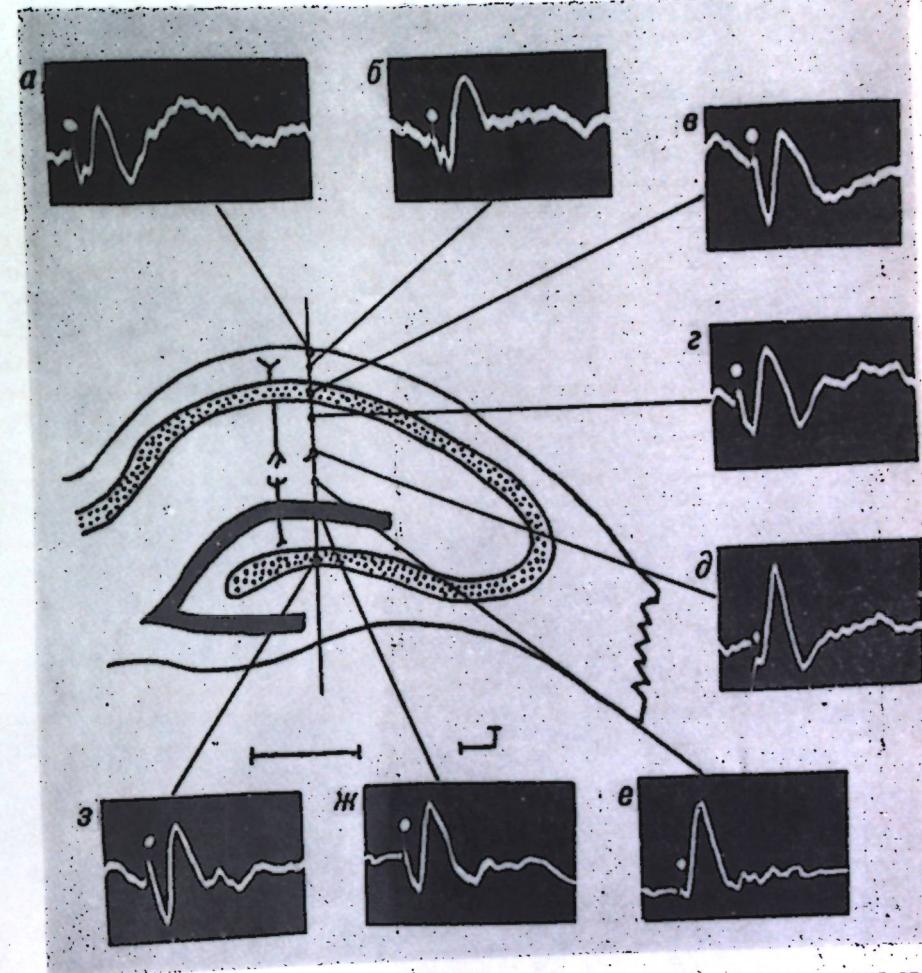


Рис. 2. Вызванные ответы в Аммоновом роге на разных уровнях погружения отважащего электрода при раздражении медиальной преоптической области. На этом и последующих рисунках точками обозначен слой пирамидных нейронов с базальными и апикальными дендритами. Сплошная черная линия — зубчатая грануляция с апикальными дендритами (вверху) и частью аксона (внизу) гранулярных нейронов. Масштаб — 1 м.м. Калибровка: 20 мсек., 50 мкА. Электроотрицательность — вверх

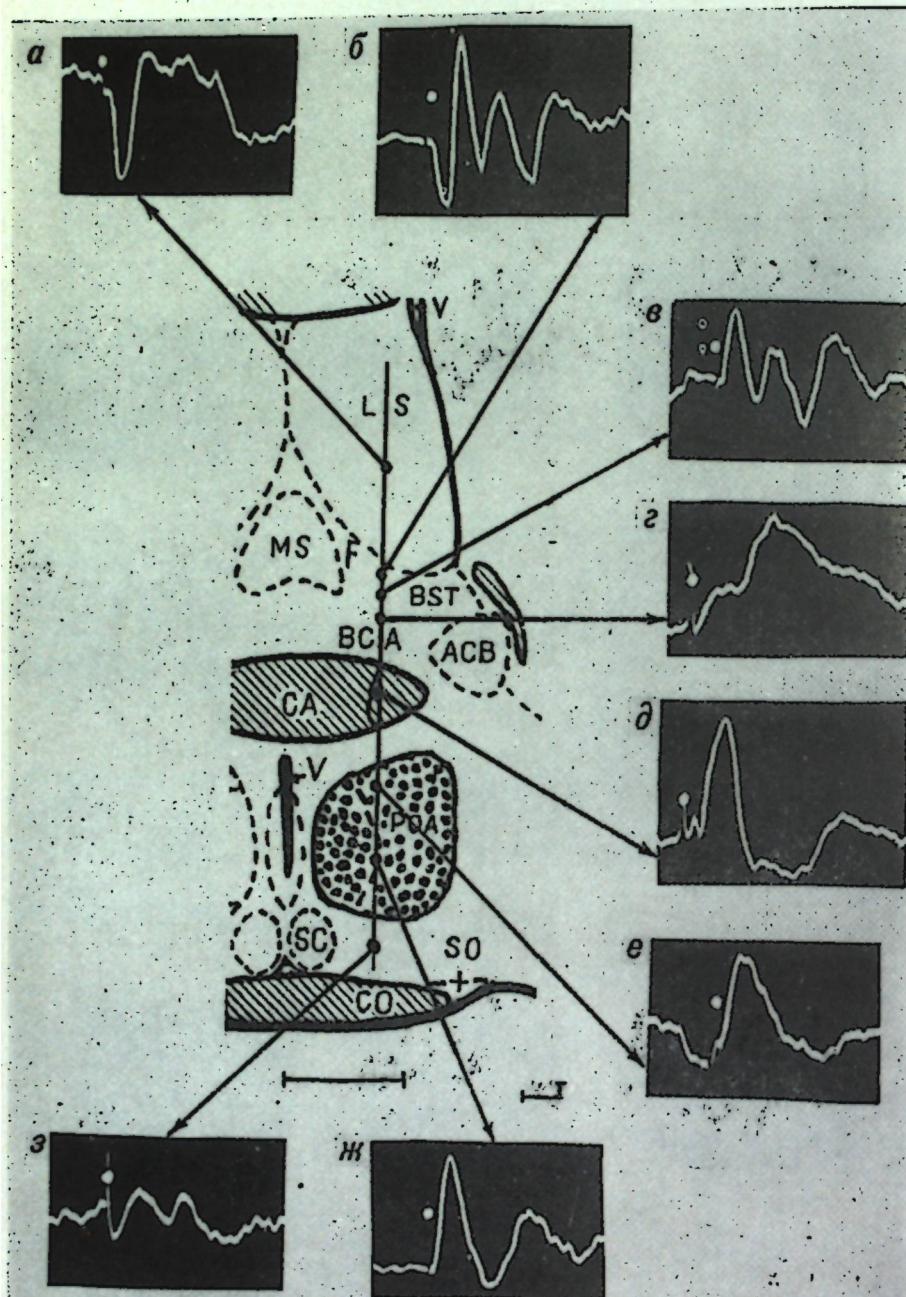


Рис. 3. Характер изменения электрических реакций в области разветвления апикальных дендритов пирамидных нейронов Аммонова рога при постепенном погружении раздражающего электрода в медиальную преоптическую область.

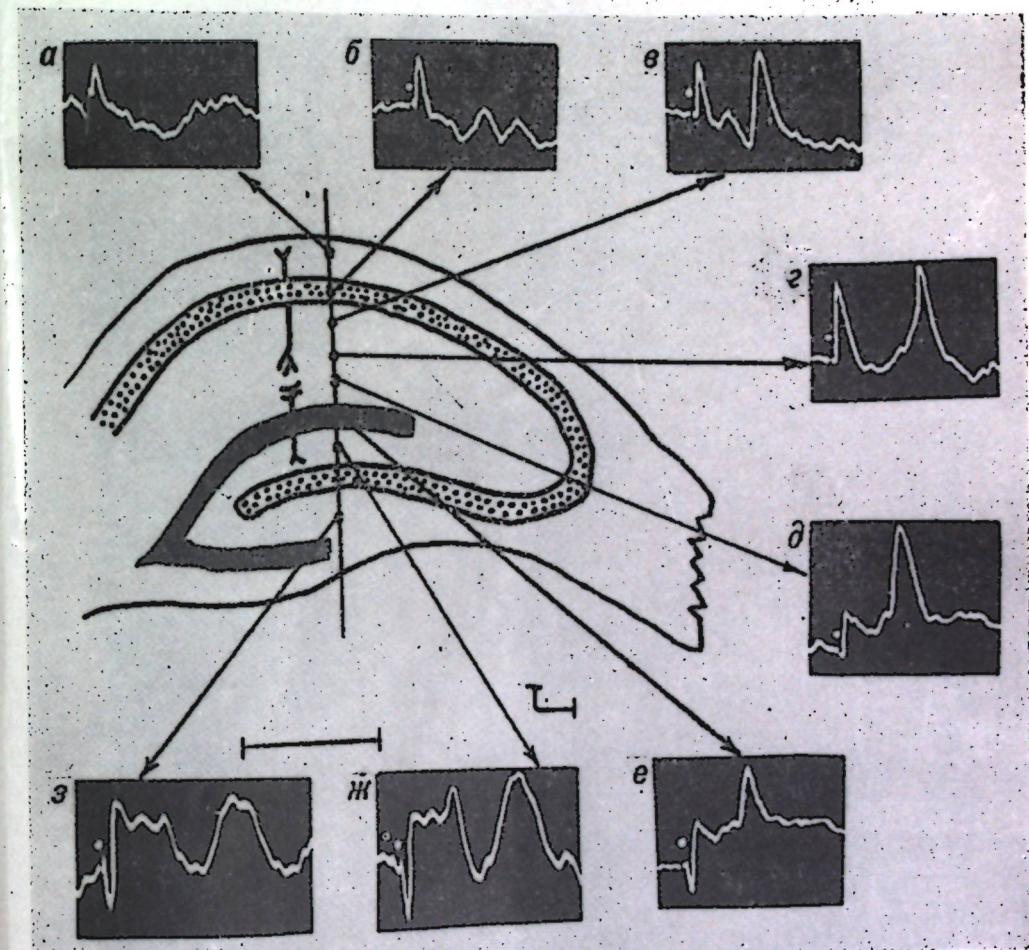


Рис. 4. Распределение вызванных потенциалов в гиппокампальной формации при электрической стимуляции латерального гипоталамуса.

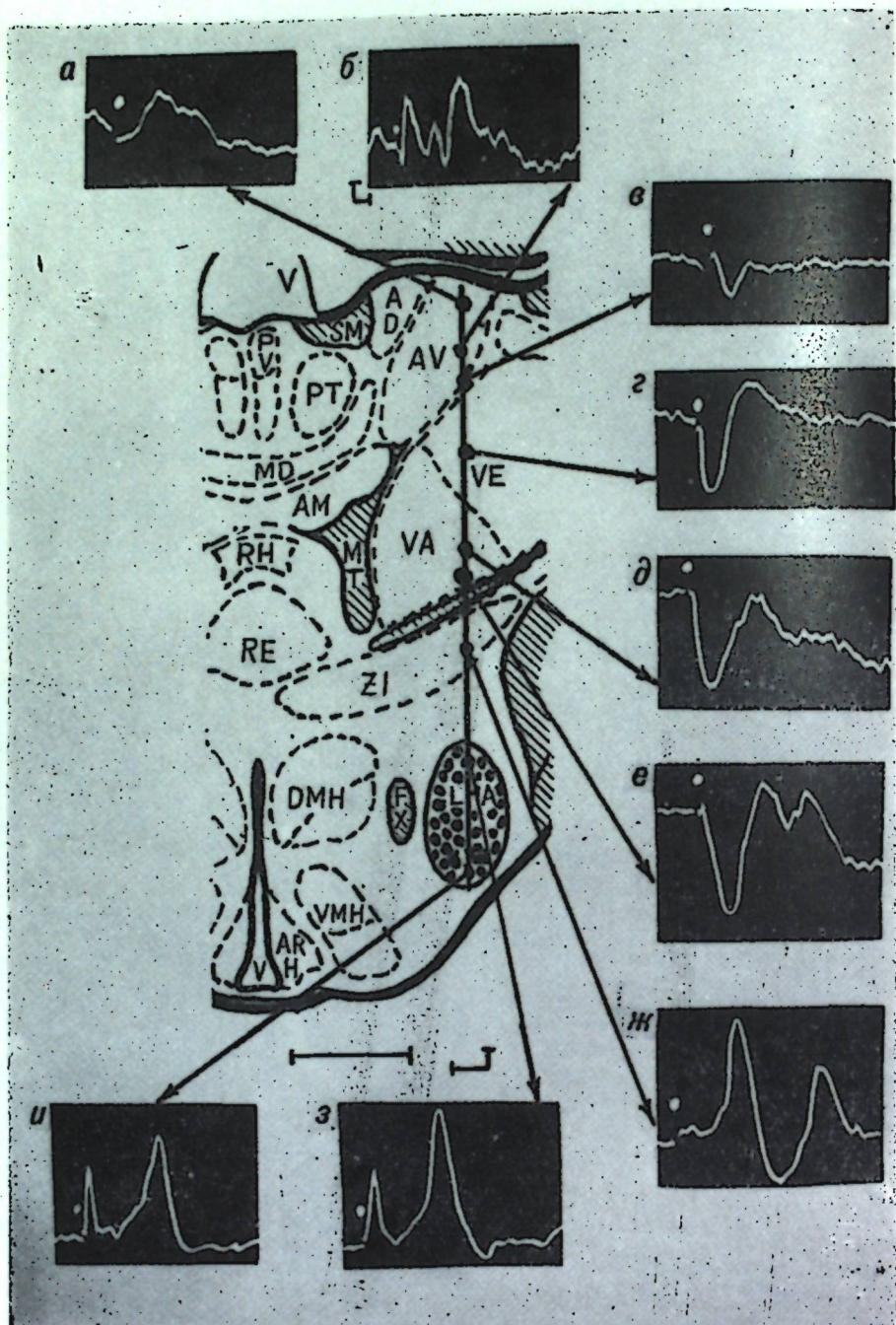


Рис. 5. Электрические реакции в зоне разветвления апикальных дендритов пирамидных клеток Аммонова рога в зависимости от расположения раздражающего электрода в латеральном гипоталамусе, субталамусе и таламических ядрах

4. Громова Е. А., Гильман И. М. Журнал высшей нервной деятельности, 19, 870—875, 1969.
5. Карапян А. И., Соллертинская Т. Н. Физиологический журнал СССР, 50, 962—974, 1964.
6. Карапян А. И. Журнал эволюционной биохимии и физиологии, 5, 198—206, 1969.
7. Крачун Г. П. Журнал эволюционной биохимии и физиологии, 4, 276—284, 1968.
8. Жихамсурэн Б. Х. Электрофизиологический анализ гипоталамо-кортикальных восходящих влияний. Автореф. канд. дисс. М., 1965.
9. Меркулов Г. А. Курс патогистологической техники. Л., изд-во «Медгиз», 1961.
10. Моторина М. В. Структурные особенности гипоталамо-кортикальных связей у рептилий и низших млекопитающих. Автореф. канд. дисс. Л., 1966.
11. Adrian E. D., Moruzzi G. J. Physiol., 97, 153—199, 1939.
12. Anand B. K., Brobeck J. R. Yale J. Biol. Med., 24, 123—140, 1951.
13. Andersen P., Bruland H., Kaada B. Acta Physiol. Scand., 51, 29—40, 1961.
14. Andersen P., Eccles J. C., Loyning J. J. Neurophysiol., 27, 592—607, 1964.
15. Angevine J. B. Exper. Neurol., 2, suppl. I, 1—70, 1965.
16. Azzaroni A., Parmeggiani P. L. Helv. Physiol. Acta, 25, 309—321, 1967.
17. Bernardis L. L., Skelton F. H. Amer. J. Anat., 116, 69—74, 1965.
18. Blackstad T., Fuxe K., Hökfelt T. Z. Zeillorschung, 78, 463—478, 1967.
19. Bleier R., Bard Ph., Woods J. M. J. Comp. Neurol., 127, 225—312, 1966.
20. Corrazza R., Parmeggiani P. L. Arch. Sci. Biol. (Bologna), 48, 305—321, 1964.
21. Crosby E. C., Woodburne R. T. Res. Publ. Ass. Nerv. Ment. Dis., 20, 52—169, 1940.
22. De Groot J. The rat Forebrain in stereotaxic coordinates. N. V. Noord-Holl. Uitgev. Naat., Amsterdam, 1959.
23. Eidelberg E. J. Neurophysiol., 24, 521—533, 1961.
24. Epstein A. N. Anat. Rec., 136, 188, 1960.
25. Feldman S. Exper. Neurol., 5, 269—291, 1962.
26. Feldman S., Davidson J. M. J. Neurol. Sci., 3, 462—472, 1966.
27. Fuxe K. Acta Physiol. Scand., 64, suppl. 247, 37—73, 1965.
28. Gellhorn E., Ballin H. M. A.M.A. Arch. Neurol. Psychiat., 59, 1948, 496—503.
29. Gergen J. A. Progr. Brain Res., 27, 442—461, 1967.
30. Gloor P., Vera C. L., Sperti L. EEG a. Clin. Neurophysiol., 15, 353—378, 1963a.
31. Gloor P., Vera C. L., Sperti L. EEG a. Clin. Neurophysiol., 15, 379—402, 1963b.
32. Gloor P., Vera C. L., Sperti L. EEG a. Clin. Neurophysiol., 17, 353—370, 1964.
33. Ingram W. R., Res. Publ. Ass. Nerv. Ment. Dis., 20, 195—244, 1940.
34. Kawamura H., Nakamura J., Tokizane T. Jap. J. Physiol., 11, 564—575, 1961.
35. Le Gros Clark W. E. In: «The Hypothalamus», Oliver, Boyd, London, 1938, p. 1—68.
36. Moore R. J., Heller A. J. Pharmacol. Exper. Therap., 156, 12—22, 1967.
37. Morison R. S., Finley K. H., Lothrop G. N. Amer. J. Physiol., 139, 1943, 410—416.
38. Murakami N., Stolwijk J. A., Hardy J. D. Amer. J. Physiol., 213, 1015—1024, 1967.
39. Nauta W. J. H. Brain, 81, 319—340, 1958.
40. Pickering S. G., Freeman W. J. Amer. J. Physiol., 214, 152—157, 1968.
41. Raisman G., Cowan W. M., Powell T. P. S. Brain, 88, 963—996, 1965.
42. Smith O. A. Anat. Rec., 124, 363—364, 1956.
43. Tacatani O., Uechi M., Nakamura G. Exper. Neurol., 18, 392—403, 1967.
44. Torii S., Wikler A. Psychopharmacology, 9, 189—204, 1966.
45. Valverde F. Studies on the pyriform lobe. Harvard Univ. Press, Cambridge, 1965.
46. Westwood W. J. A. J. Comp. Neurol., 118, 323—341, 1962.
47. Wit A., Wang S. C. Feder, Proc., 26, 555, 1967.

Ю. А. СПАССКИЙ, В. И. ДМИТРИЕНКО

## КАРИОМЕТРИЯ КЛЕТОК КОСТИ И ХРЯЩА, КОНСЕРВИРОВАННЫХ В ФОРМАЛИНЕ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Трансплантация гомологичных тканей получила наибольшее применение в хирургии опорно-двигательного аппарата. При этом, большое место занимает пересадка кости и хряща. Дальнейшее широкое внедрение в клиническую практику гомопластического материала возможно только при создании «банков» тканей.

Сохранение морфологической структуры консервированных тканей в известной мере является показателем их ценности и пригодности для практического применения. Изучение происходящих изменений в консервированных экспланатах дало исследователям основание говорить о разных допустимых сроках хранения кости и хряща [1, 2, 3, 7, 8, 10, 11, 12].

В экспериментах на собаках и кроликах мы производили гомопластическое замещение суставных концов костей трансплантатами, консервированными в растворах формалина низких концентраций (0,5%).

При изучении гистологических препаратов трансплантата установлено, что консервированная кость сохраняет органическую структуру кости (рис. 1, а, б, в). Четко прослеживаются компактные пластинки, костномозговой канал, содержащий костный мозг, и в нем — кровеносные сосуды. Видны гаверсовы и вставочные пластинки, а также наружная и внутренняя пограничные пластинки. В надкостнице определяется внутренний и хорошо развиты наружные слои. Энхондральная кость диафиза без патологических изменений (рис. 2, а, б, в). Консервированный хрящ сохраняет нормальную структуру (рис. 3, а, б, в). В течение всего периода наблюдения (до 3 месяцев) дистрофические изменения в хряще не возникали.

В свежей и консервированной в течение 10, 30, 60, 120 дней костной ткани определялся процент клеток с нормальными, пикнотически измененными и деформированными ядрами, а также процент безостеоцитных ячеек. Для этого в каждом препарате подсчитывалось по 500 клеток.

Результаты подсчета в костных ячейках клеток с нормальными и пикнотическими или деформированными ядрами, а также безостеоцитных ячеек при различных сроках консервирования представлены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение остеоцитов в процессе консервирования в растворах формалина низких концентраций

Длительность консервации (в днях)	Процент остеоцитов		
	с нормальными ядрами	с пикнотическими и деформированными ядрами	Процент безостеоцитных ячеек
Свежая кость	33—50	45—60	2—7
10	46	50	4
30	40	54	6
60	35	60	5
120	24	70,5	5,5

Как видно из данных таблицы, в костной ткани, консервированной в течение 4 месяцев, наблюдается постепенное увеличение числа остеоцитов, ядра которых пикнотически изменены или деформированы. Количество безостеоцитных костных ячеек при разных сроках консервирования сохраняется на протяжении всего срока наблюдения примерно на одном уровне. Отсутствие же остеоцитов, по-видимому,

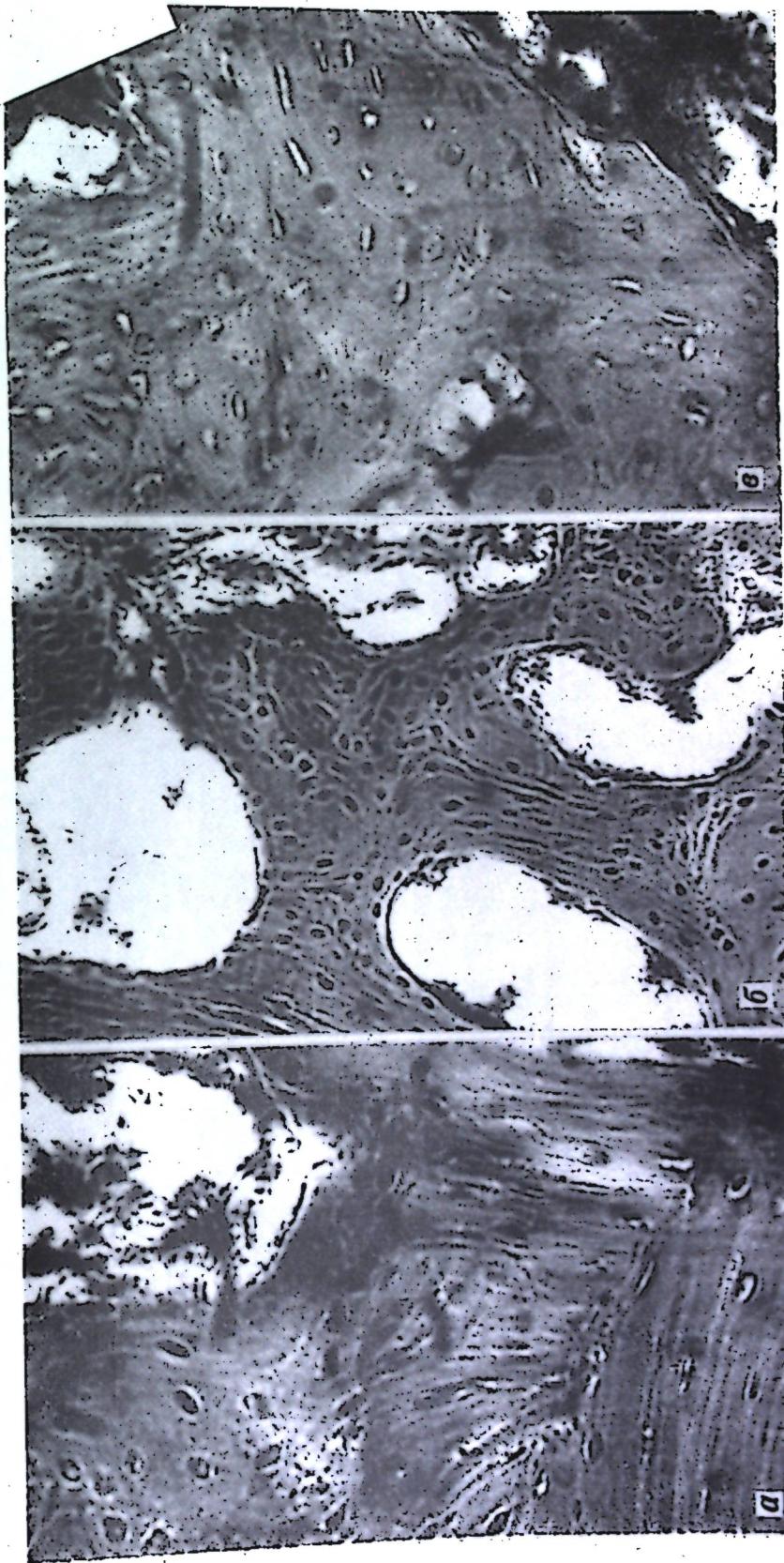


Рис. 1. Строение костной ткани: а — неконсервированной; б — консервированной. Срок консервации 30 дней. Структура экспланата не изменилась; в — срок консервации 90 дней. Экспланат сохраняет обычное строение

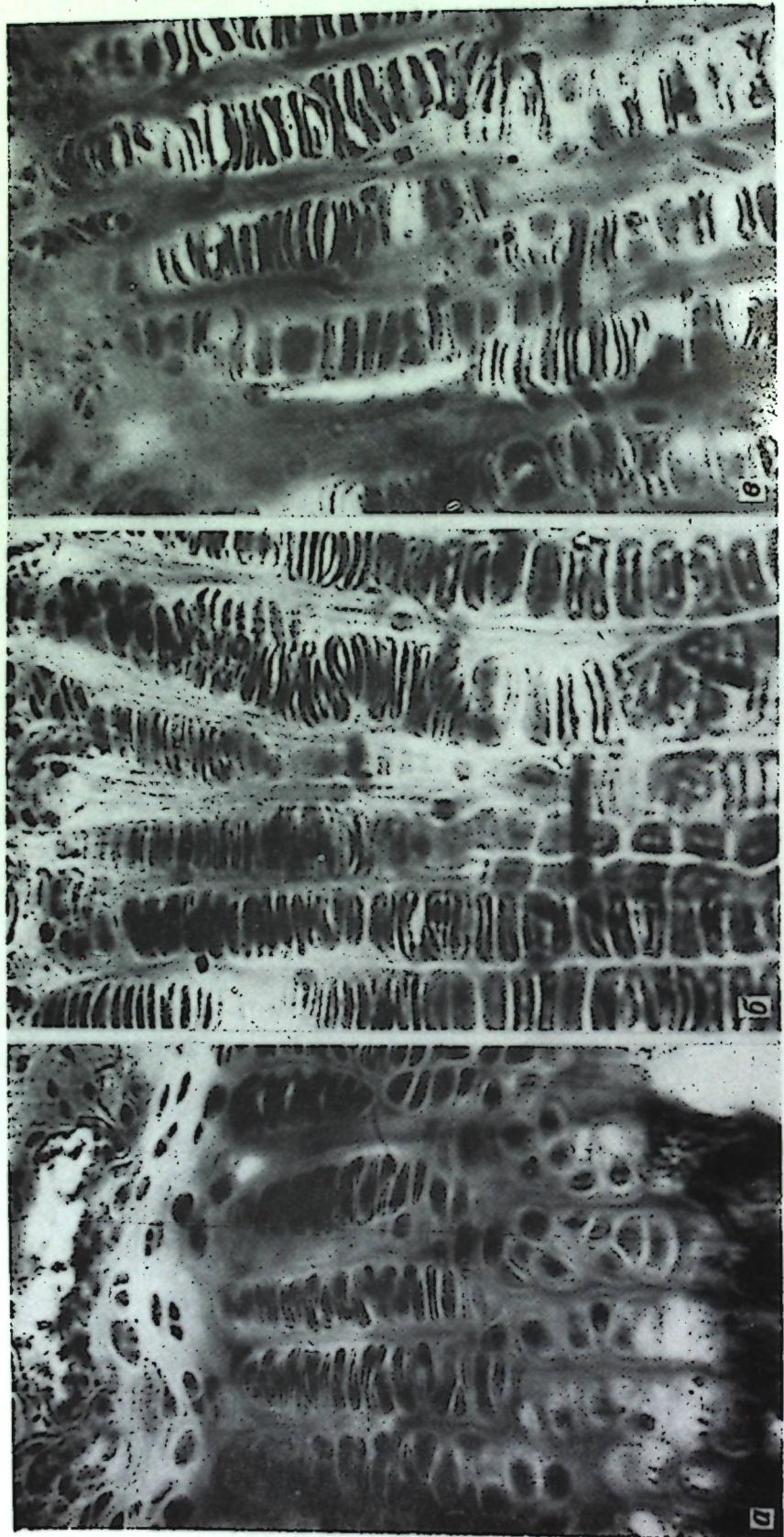


Рис. 2. Строение ткани эпифизарной кости диафиза: а — неконсервированной; б — консервированной; в — срок консервации 90 дней. Структура сохраняет обычное строение

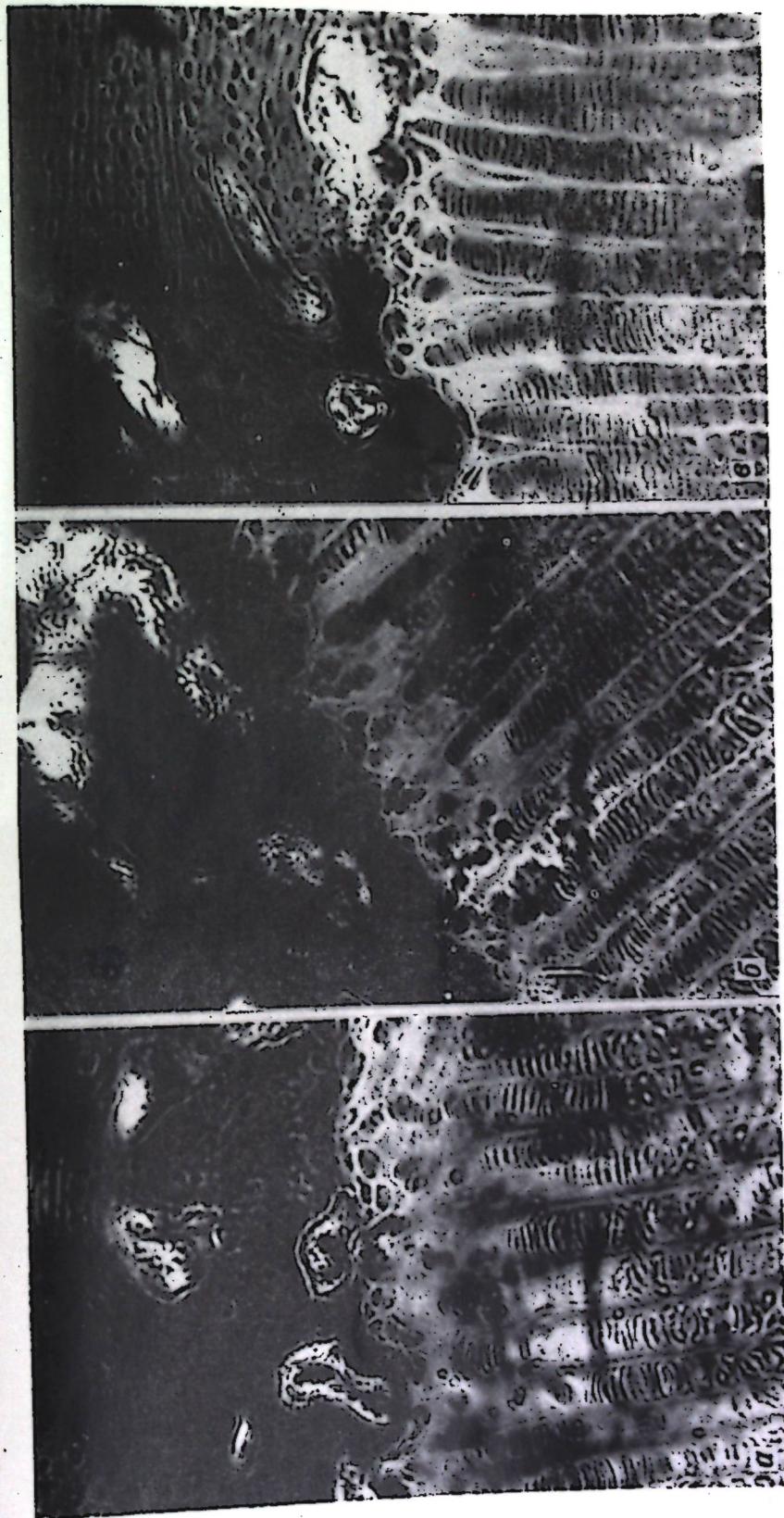


Рис. 3. Строение ткани хряща: а — неконсервированного; б — консервированного; в — срок консервации 90 дней. Структура не изменена

связано с процессами естественной перестройки костной ткани [5].

Для объективной оценки состояния донорских тканей в процессе консервации мы остановили свой выбор на широко применяемемся в гистологической практике способе определения площади объекта методом планиметрии. На лист бумаги с помощью устройства РА-4 наносились контуры ядер клеток. Строго придерживаясь контуров фигуры, планиметром типа ПП-2К измеряли площадь ядер. Во избежание ошибок каждую фигуру измеряли 2 раза, при этом каждый раз изменяя положение исходной точки на контуре измеряемого ядра [6, 9].

Планиметрия ядер клеток суставных концов костей свежих (неконсервированных) нами проводилась и на 10, 20, 30, 45, 60, 90 сутки консервации. В каждом препарате определяли площадь ядер 200 костных и хрящевых клеток, которую выражали в условных планиметрических единицах. Масштаб планиметра 82. Суммарная площадь ядер костных и хрящевых клеток представлена в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что площадь ядер костных и хрящевых клеток значительно снижается по мере увеличения сроков консервации. Представленные графически, обсуждаемые данные приобретают большую наглядность (рис. 4).

Таким образом, проведенные исследования показали, что ядра клеток кости и хряща при консервации их в растворах формалина низких концентраций не претерпевают существенных изменений при консервации тканей до 3—4 месяцев (срок наблюдения).

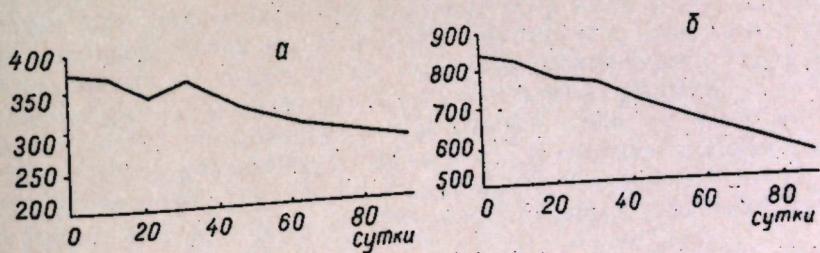


Рис. 4. Изменение площади ядер: а — костных и б — хрящевых клеток в планиметрических единицах в зависимости от сроков консервации

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Акобия И. А. Применение метилированных, замороженных и лиофилизованных костей в костнопластической хирургии (клинико-экспериментальное исследование). Автореферат докторской диссертации. Тбилиси, 1964.
2. Барков Г. И. Проблемы гомопластики и аллопластики. Киев, 1967, с. 117—119.
3. Коваленко П. П., Емельянов В. А. Консервирование и пересадка хряща. М., 1966.
4. Максимов А. А. Основы гистологии. Ч. II. «Учение о тканях». 1918.
5. Русаков А. В. Архив патологии. 1946, № 1, с. 147—158.

6. Ромейс Б. Микроскопическая техника. М., 1954.
7. Свигун В. С. Ортопедия, Киев, 1965, стр. 176—180.
8. Тимашкевич К. Д. Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 1966, 7, стр. 93—96.
9. Хесин Я. Е. Размеры ядер и функциональное состояние клеток, 1967.
10. Шорлуян П. М., Нefедов В. Н. Биохимические и морфологические исследования костных гомотрансплантатов, консервированных проточным методом. «Республиканская научно-практическая конференция по проблемам консервации и применения гомо- и гетеротканей в ортопедии и травматологии», Киев, 1964, с. 69—71.
11. Beitzel F., Schilling H. Zbl. Chir. N. 21, 1170, 1960.
12. Gibson Th. Bull. Soc. int. Chir. 5, 553, 1959.

## ХИМИЯ

Д. Г. БАТЫР, Г. Н. МАРЧЕНКО, В. Т. БАЛАН, А. А. ДЕСЯТИНК

### АДДУКТЫ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ К БИС(β-ДИКЕТОНАТО)КОБАЛЬТУ(II)

В последние годы при исследовании катализитических процессов, протекающих под влиянием разнообразных металлоорганических и координационных соединений, большое внимание уделяется влиянию на процесс полимеризации различных донорноакцепторных добавок, выступающих в роли сокатализаторов [1—4]. Следует подчеркнуть, что наиболее полно к настоящему времени исследована роль подобных добавок в процессах катализитической полимеризации олефиновых и диено-вых углеводородов [1, 2]. Что касается процесса миграционной полимеризации, лежащей в основе получения полиуретанов, то сведения о катализе его под влиянием таких комбинированных систем представлены лишь немногочисленными указаниями патентного характера [3, 4], в которых отмечается резкое возрастание катализитической активности координационных соединений переходных металлов при использовании в качестве сокатализаторов третичных аминов. Этот факт находится в соответствии с выводом нашей работы [5] об определяющей роли степени локализации электронной плотности на центральном атоме, которая в значительной степени определяется донорноакцепторными свойствами лигандов в обеспечении того или иного уровня катализитической активности хелата переходного металла.

Совершенно естественно, что применение в качестве сокатализаторов различных донорноакцепторных соединений может, при условии их предварительного координирования к атому металла основного катализатора, вызывать существенное изменение электронного состояния последнего и тем самым изменять катализитическую активность.

В этой связи представляет значительный интерес исследование свойств аддуктов различных ароматических и гетероциклических аминов к β-дикетонатам, которые в соответствии с изложенным могут рассматриваться как потенциально высокоеффективные катализаторы образования полиуретанов [5].

Следует отметить, что применение такого рода соединений в качестве катализаторов приводит к изменению устойчивости отдельных фрагментов хелата в условиях образования промежуточного активного комплекса. Можно надеяться, что экспериментальные данные по последовательности отщепления лигандов в процессе термического разложения могли бы послужить критерием оценки возможной катализитической активности подобных соединений в процессах полимеризации, а также для объяснения возможных аномалий в степени влияния на скорость процесса полимеризации.

В соответствии с этим в настоящей работе исследован процесс термического разложения аддуктов ароматических и гетероциклических

аминов (анилина, пиридина и их замещенных в ядре) к бис(β-дикетонато)кобальту(II) на основе ацетилацетона, бензоилацетона, дibenzoилметана, бензоилтрифторацетона и 2-бензоил-1,3-инданиона с целью последующего использования полученных результатов для объяснения особенностей кинетики образования полиуретанов в присутствии исследованных соединений.

### Экспериментальная часть

**Синтез аддуктов ароматических и гетероциклических аминов к бис(β-дикетонато)кобальту(II).** Для получения бис(ацетилацетонато)кобальт(II)-2-анилина\* —  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  — к раствору 2,93 г дигидрата бис(ацетилацетонато)кобальта(II) (0,01 моля) в 400 мл бензола добавляли по каплям, при нагревании на водяной бане и постоянном перемешивании, раствор 3,72 мл свежеперегнанного анилина (0,04 моля) в 100 мл бензола. Нагревали в течение 2—3 часов и выпаривали до 100 мл. При охлаждении выпали бледно-розовые микроскопические кристаллы в виде длинных призм, которые отфильтровывали, промывали небольшими количествами бензола и высушивали на воздухе. Результаты анализа воздушно сухого вещества приведены в табл. 1. (Этот же продукт (1б) получен также растворением  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в минимальном количестве горячего анилина и охлаждением полученного раствора). Аналогично синтезированы аддукты *n*-анизидина, *n*-фенетидина и *n*-броманилина к бис(ацетилацетонато)кобальту(II). Бис(ацетилацетонато)кобальт(II)-2-пиридин был получен по методике [7] растворением 0,47 г гексагидрата хлорида кобальта(II) (0,002 моля) в 10 мл воды и добавлением смеси, приготовленной из 0,40 г ацетилацетона (0,004 моля) и 1 мл пиридина (~ 0,01 моля) с последующим добавлением по каплям при перемешивании разбавленного раствора амиака до появления осадка. Подобным образом были приготовлены аддукты β- и γ-пиколина к бис(ацетилацетонато)кобальту. В случае аддуктов пиридина, β- и γ-пиколина к бис(бензоилацетонато)кобальту(II) реагирующие вещества растворяли в этаноле или ацетоне, а в случае бис(бензоилацетонато)кобальт(II)-2-никотинамида — в смеси этанол — ацетон 1 : 1.

Для получения бис(ацетилацетонато)кобальт(II)-2-никотинамида к раствору дигидрата бис(ацетилацетонато)кобальта(II) (0,01 моля) в минимальном количестве горячего метанола добавляли 2,46 г никотинамида (0,02 моля). Сразу выпали кристаллы.

Аддукты пиридина, β- и γ-пиколина к бис(дibenzoилметанато) и бис(2-бензоил-1,3-инданционато) кобальту(II) синтезировали следующим образом: К раствору  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,002 моля) в 10 мл воды добавляли по каплям при перемешивании и нагревании на водяной бане ацетоновый раствор β-дикетона (0,004 моля) с 1 мл амина.

Для получения аддуктов бис(бензоилтрифторацетонато)кобальта(II) с пиридином и β- и γ-пиколином к раствору 0,86 г бензоилтрифторацетона (0,004 моля) и 1 мл амина в минимальном количестве этанола добавляли по каплям при перемешивании раствор 0,47 г  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,002 моля) в минимальном количестве этанола. Затем добавляли 2—3 капли разбавленного раствора амиака и перемешивали до появления осадка.

\* Методика разработана по аналогии с получением бис(ацетилацетонато)аниль-2-анилина [6].

Таблица 1

№ пп.	Аддукт	Цвет и форма кристаллов	Т. п., °С	Найдено, %			Вычислено, %
				Co	N	Co	
1	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Бледно-розовый, длинные призмы	132—134	13,20	6,26	13,29	6,32
1б	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Бледно-розовый, длинные призмы	132—134	13,30	6,42	13,29	6,32
2	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2(n)$	Бледно-оранжевый, длинные призмы	116—117	11,65	5,96	11,70	5,56
3	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2(n)$	Тускло-оранжевый, длинные призмы	120	10,95	5,49	11,09	5,27
4	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2(n)$	Светло-розовый, длинные призмы	130	9,69	4,66	9,80	4,66
5	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	Пасмурно-красный, длинные призмы	102—104	14,15	6,75	14,19	6,75
6	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(3)$	Оранжевый, длинные призмы	130	13,05	6,67	13,29	6,32
7	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(γ)$	Красно-оранжевый, ромбики	129	13,00	6,28	13,29	6,32
8	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONH}_2$	Оранжево-желтый, призмы	220	11,61	11,27	11,76	11,18
9	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$	Желтый, длинные призмы	102	10,60	5,15	10,92	5,19
10	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(γ)$	Желто-оранжевый, пластинки	106	10,03	5,14	10,38	4,94
11	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(1)$	Ярко-желтый, длинные призмы	108	10,23	5,04	10,38	4,91
12	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONH}_2$	Бледно-оранжевый, призмы	208	9,27	9,21	9,42	8,93
13	$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Оранжевый, призмы	119	8,95	4,19	8,88	4,22
14	$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(3)$	Оранжевый, призмы	106	8,43	3,99	8,52	4,05
15	$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(1)$	Оранжевый, призмы	130—131	8,28	4,24	8,52	4,05
16	$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{F}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Оранжевый, призмы	124—126	9,00	4,74	9,10	4,33
17	$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{F}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(3)$	Оранжевый, призмы	128	8,59	4,54	8,72	4,15
18	$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{F}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(1)$	Оранжевый, мельчайшие призмы	127—128	8,55	4,42	8,72	4,15
19	$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Бледно-оранж., мельчайшие призмы	330	8,06	4,09	8,23	3,91
20	$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(3)$	Желтый, призмы	325	7,80	4,69	7,92	3,77
21	$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(1)$	Желтый, призмы	164—166	7,67	3,72	7,92	3,77

Аддукты ароматических и гетероциклических аминов к бис(β-дикетонато)кобальту(II)

**Термографическое исследование.** Термическая диссоциация аддуктов изучалась на дериватографе [8]. Работа велась при следующих режимах: навеска — 100 мг в платиновых тиглях, эталон  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , атмосфера — воздух, температурная шкала — 300°C, чувствительность: ДТА — 1 : 1, ДТГ — 1 : 5, ТГ — 100; переключатель бумаги — 100 мин, средняя скорость подъема температуры — 3°C в мин.

### Обсуждение результатов

Кривые нагревания аддуктов представлены на рис. 1—6. Ниже приведено описание некоторых, наиболее типичных случаев термического разложения.

**Бис(ацетилацетонато)кобальт(II)-2-анилин.** Как видно из рис. 1, кр. 1, термическое разложение этого аддукта протекает трех-

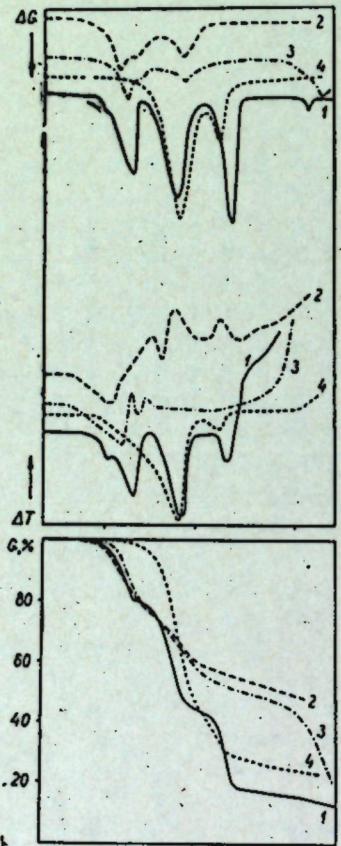


Рис. 1. Термограммы аддуктов анилина и его замещенных к бис(ацетилацетонато)кобальту(II):

- 1 —  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ;
- 2 —  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  (n);
- 3 —  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  (n);
- 4 —  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{BrC}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (n)

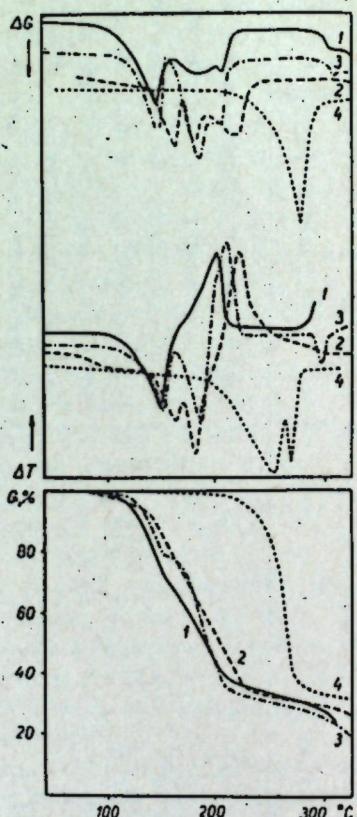


Рис. 2. Термограммы аддуктов пиридина и его замещенных к бис(ацетилацетонато)кобальту(II):

- 1 —  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ;
- 2 —  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\beta)$ ;
- 3 —  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\gamma)$ ;
- 4 —  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{NCO}_2\text{H}_2$

стадийно. Первая стадия соответствует убыли массы, равной одной молекуле анилина. (Найдено: убыль массы 20%. Вычислено: для одной

молекулы анилина — 21%). Последующие стадии осложнены конкурирующими процессами. Трем стадиям разложения отвечают три четко выраженных эндотермических эффекта при температуре соответственно 129, 178 и 225°C.

**Бис(ацетилацетонато)кобальт(II)-2-пиридин (γ).** Первой стадии разложения, наступающей при 141° (рис. 2, кр. 3), соответствует убыль массы, равная одной молекуле γ-пирилина. (Найдено: убыль массы — 21,5%. Вычислено: для одной молекулы пирилина — 21%). Вторая стадия убыли массы наступает при 180° и равна ~ 45%.

**Бис(дibenзоилметанато)кобальт(II)-2-пиридин.** Первой ступени разложения, протекающей при 140° (рис. 4, кр. 1), отвечает убыль массы, равная 13% (вычислено: для одной молекулы пиридина — 11,9%). Последующие стадии при 167 и 186° отвечают дальнейшему разложению вещества.

**Бис(2-бензоил-1,3-инданционато)кобальт(II)-2-пиридин.** При 205° происходит одноступенчатая убыль массы (рис. 6, кр. 1), что соответствует потере двух молекул пиридина. (Найдено: убыль массы — 22%). Вычислено: для двух молекул пиридина — 22,1%).

**Бис(2-бензоил-1,3-инданционато)кобальт(II)-2-пиридин (β).** При 190° (рис. 6, кр. 2) — одноступенчатое разложение с убылью массы, соответствующей двум молекулам пиридина. (Найдено: убыль массы — 26%. Вычислено для двух молекул пиридина 25%).

**Бис(ацетилацетонато)кобальт(II)-2-никотинамид и бис(бензоилацетонато)кобальт(II)-2-никотинамид.** До 300° эти аддукты (рис. 2, кр. 4; рис. 3, кр. 4) обнаруживают одноэтапное разложение при температурах значительно более высоких, чем у остальных аддуктов (при 265° — убыль массы 68%, соответственно при 245 — убыль массы 52%).

Переходя к анализу полученных экспериментальных результатов, сопоставим кривые разложения аддуктов ароматических и гетероциклических аминов к бис( $\beta$ -дикетонато)кобальту(II) общей формулы  $\text{CaA}_2\text{L}_2$ , где  $A$  —  $\beta$ -дикетонат-ион,  $L$  — амин. Как это явствует из экспериментальных данных, возможны следующие три основные механизма термического разложения:

- I.  $\text{CoA}_2\text{L}_2 \rightarrow \text{CoA}_2\text{L} + L \rightarrow \text{CoAA}' + 2L + A'' \rightarrow \text{Co}^* + 2L + 2A$ , где  $A'$  и  $A''$  — части  $A$  ( $A' + A'' = A$ );
- II.  $\text{CoA}_2\text{L}_2 \rightarrow \text{CoA}_2 + 2L \rightarrow \text{Co}^* + 2L + 2A$ ;
- III.  $\text{CoA}_2\text{L}_2 \rightarrow \text{Co}^* + 2L + 2A$ .

Каждый из этих трех основных механизмов (трех-, двух- и одностадийное разложение) реализуется в зависимости от соотношения между основностью амина (табл. 2), характеризующего его нуклеофильность и электрофильность центрального иона, зависящего от электронного строения соответствующего  $\beta$ -дикетоната [5, 10].

При заданном  $A$  (например, ацетилацетон) механизм I реализуется для  $L$  с умеренной основностью (анилин — рис. 1, кр. 1, пиридин — рис. 2, кр. 1,  $n$ -фенетидин — рис. 1, кр. 3,  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиридин — рис. 2, кр. 2 и 3). С уменьшением ( $n$ -броманилини — рис. 1, кр. 4) или ростом основнос-

Таблица 2

Значение  $pK_a$  для анилина, пиридина и некоторые их замещенные в ядре (в воде, температура 25°C) [9]

Амин	$pK_a$	Амин	$pK_a$
Анилин . . .	4,58	Пиридин . . .	5,23
$n$ -броманилини . . .	3,91	$\beta$ -пиридин . . .	5,68
$n$ -анизидин . . .	5,29	$\gamma$ -пиридин . . .	6,02
$n$ -фенетидин . . .	5,25		

\* Кобальт остается в виде оксида.

ти  $L$  (никотинамид — рис. 2, кр. 4) мы наблюдаем переход к механизму II или III соответственно.

Аналогично при заданном  $L$  (например,  $\alpha$ -николин) тип разложения зависит от электрофильности исходного  $\beta$ -дикетоната. В случае ацетона (хелат с умеренной электрофильностью) — рис. 2, кр. 3 —

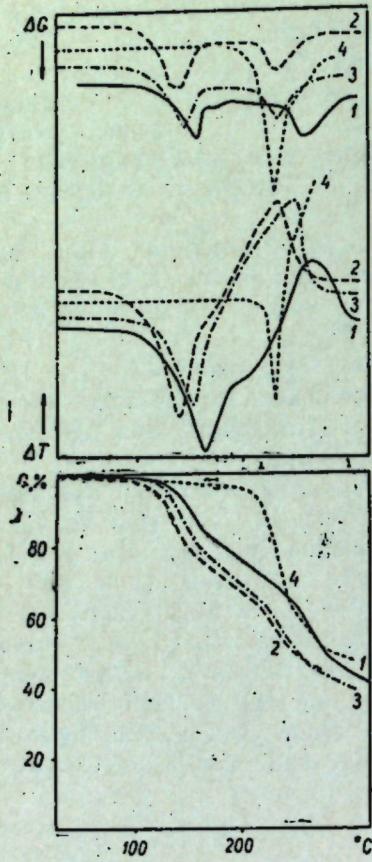


Рис. 3. Термограммы аддуктов пиридина и его замещенных к бис(бензойлакетонато)кобальту(II):

- 1 —  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ;
- 2 —  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(3)$ ;
- 3 —  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(1)$ ;
- 4 —  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{NCONHNH}_2$

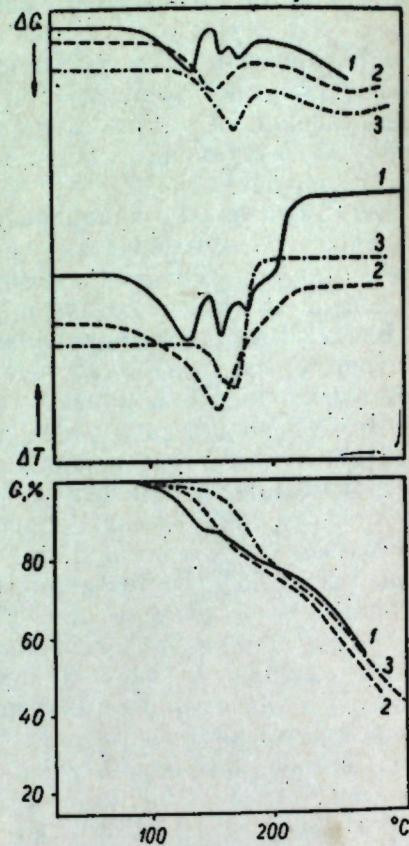


Рис. 4. Термограммы аддуктов пиридина и его замещенных к бис(дибензойлметанато)кобальту(II):

- 1 —  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ;
- 2 —  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(3)$ ;
- 3 —  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(1)$

на первой стадии разложения возможен отрыв одной молекулы амина, между тем как вторая стадия разложения приводит к одновременному отрыву  $L$  и часть  $A$  (механизм I). В случае большой электрофильности центрального иона ( $A$  — 2-бензоил-1,3-индандинон) — рис. 6 — реализуется механизм II. В этом случае, как мы уже отмечали ранее [10], отрыв лиганда  $L$  приводит из-за некомплланарного расположения лигандов  $A$  к дополнительному оттягиванию электронной плотности от металла. В случае наименьшей электрофильности ( $A$  — бензоилтрифторацетон) — рис. 5 — реализуется механизм III.

Полученные данные позволяют сделать определенные выводы о взаимосвязи характера термического разложения с электронной струк-

турой аддукта и динамики изменения химической связи в процессе последовательного отрыва лигандов. На примере механизма I видно, что отрыв одного  $L$  приводит к упрочнению связи  $\text{Co}-L$ , и она становится соизмеримой со связью  $\text{Co}-A$  [11], создавая возможность протекания конкурирующих процессов (рис. 1, кр. 1 и 3; рис. 2, кр. 1, 2, и 3; рис. 3, кр. 1; рис. 4, кр. 1, 2 и 3). В случае более высокой электрофильности

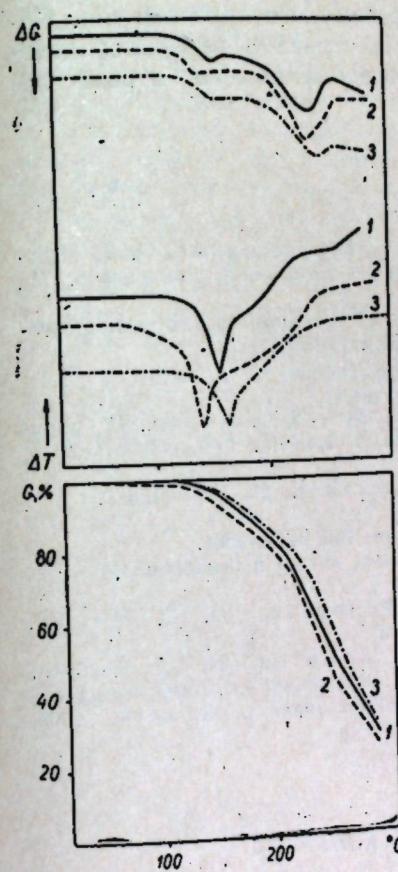


Рис. 5. Термограммы аддуктов пиридина и его замещенных к бис(бензойлтрифторацетонато)кобальту(II):

- 1 —  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{F}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ;
- 2 —  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{F}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(3)$ ;
- 3 —  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{F}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(1)$

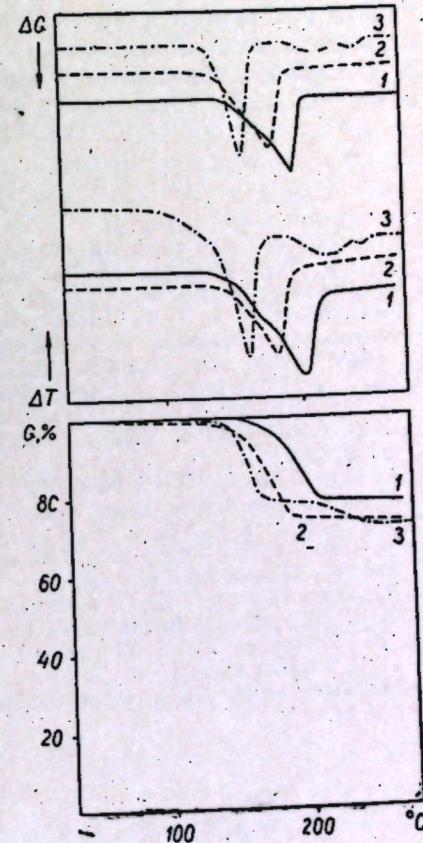


Рис. 6. Термограммы аддуктов пиридина и его замещенных к бис(2-бензойл-1,3-индандинато)кобальту(II):

- 1 —  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ;
- 2 —  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(3)$ ;
- 3 —  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(1)$

центрального атома (механизм II) возможность оттягивания электронного облака на связь  $\text{Co}-L$  после отрыва первого лиганда  $L$  затруднена, а потому наблюдается отрыв двух лигандов  $L$  одновременно. Механизм III характеризует предельную ситуацию (высокую нуклеофильность  $L$  или низкую электрофильность центрального атома), когда уже на первом этапе происходит полное термическое разложение.

## Выводы

1. Синтезированы аддукты ароматических и гетероциклических аминов к бис( $\beta$ -дикетонато)кобальту(II) общей формулы  $\text{CoA}_2L_2$ , где  $A$  — ацетилацетон, бензоилацетон, дифенилметан, бензоилтрифторакетон, 2-бензоил-1,3-циандион,  $L$  — анилин, пиридин и некоторые их замещенные в ядре.

2. Проведено термогравиметрическое изучение синтезированных аддуктов.

3. Выявлена качественная зависимость между электронными донорноакцепторными свойствами  $\beta$ -дикетонатов и аминов в указанных в пункте 1 аддуктах и механизмом их термического разложения. Обсуждается динамика изменения химических связей и перераспределение электронной плотности в процессе последовательного отрыва лигандов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шарапов. Полимеризация диенов под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов. М., изд-во «Наука», 1968, стр. 112.
- Н. Н. Корисев, А. Ф. Попов, Б. А. Кренцель. Комплексные металлогорючие катализаторы. Л., изд-во «Химия», 1969, стр. 158.
- Пат. ФРГ 958774 (1957); РЖХим., 1958, 66096П.
- Японск. пат. 26718 (1967); РЖХим., 1969, 6C419П.
- Г. Н. Марченко, Д. Г. Батыр, М. С. Федосеев, Н. С. Мицул. II Conferină Republicană de Chimie Fizică Generală și Aplicată. București, vol. 11, p. 62, 1970.
- E. J. Olszewski, D. F. Martin. J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1043 (1965).
- A. Syamal. J. Indian. Chem. Soc., 45, 719 (1968).
- F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely. Z. anal. Chem., 160, 241 (1958).
- Альберт, Е. Сержент. Константы ионизации кислот и оснований. М. — Л., изд-во «Химия», 1964, стр. 139.
- Г. Н. Марченко, Д. Г. Батыр, М. С. Федосеев, Н. С. Мицул, Х. Ш. Харитон. Высокомолек. соед. (в печати).
- Д. Г. Батыр, Г. Н. Марченко, Х. Ш. Харитон, Н. С. Мицул, Г. П. Погонин, С. Ф. Борисов. Сб.: Исследования по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа. Кишинев, 1969, стр. 24.

Н. М. САМУСЬ, О. А. БОЛОГА, Г. А. КОНУНОВА

## ТРАНС-СОЕДИНЕНИЯ CO(III) С $\alpha$ -БЕНЗИЛДИОКСИМОМ И ГИДРОКСОГРУППОЙ

В литературе [1—4] были описаны комплексные соединения кобальта(III) с  $\alpha$ -бензилдиоксимом ( $\text{HDF}$ ). Этим соединениям, которые сходны с кобальтовыми производными диметилглиоксина как по методикам получения, так и по ряду химических и физико-химических свойств, была приписана транс-конфигурация.

Впоследствии были синтезированы [5] комплексные соединения типа  $[\text{Co}(\text{HDF})_2\text{A}_2]$ , отличающиеся по своим свойствам от комплексов с  $\alpha$ -бензилдиоксимом транс-конфигурации. Во внутреннюю сферу этих соединений можно ввести такие бидентатные лиганды, как глиции и оксалат-ион. Указанные факты позволяют считать весьма вероятной цис-конфигурацию этих диоксиминов. Характерной особенностью их является то, что гидроксильная группа в  $1,2\text{-Na}[\text{Co}(\text{OH})_2(\text{HDF})_2]$ .

$\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в отличие от таких комплексов с диметилглиоксимом легко замещается на кислотные остатки и бидентатные лиганды. Вероятно, наличие  $\pi$ -сопряженных связей в радикале способствует реакциям замещения гидроксильных групп в комплексе.

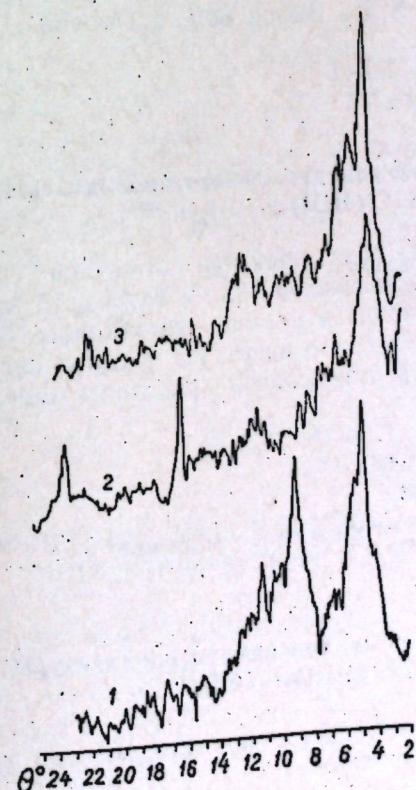
Можно было предположить, что подобное явление будет наблюдаться и в соединениях кобальта(III) с  $\alpha$ -бензилдиоксимом транс-конфигурации.

В настоящем сообщении показано поведение гидроксо-группы на координатах  $\text{OH}-\text{Co}-\text{OH}$  и  $\text{OH}-\text{Co}-X$ , где  $X = \text{Cl}, \text{Br}$  в транс-соединениях кобальта(III) с  $\alpha$ -бензилдиоксимом.

При нагревании (40—50°C) водной смеси  $1,6\text{-Na}[\text{Co}(\text{OH})_2(\text{HDF})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и хлорида натрия, взятых в соотношении 1:1, образуется вещество состава  $1,6\text{-Na}[\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}(\text{HDF})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Аналогично реакция протекает с бромидом натрия с образованием  $1,6\text{-Na}[\text{Co}(\text{OH})\text{Br}(\text{HDF})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Соединения, содержащие анион  $[\text{Co}(\text{OH})X(\text{HDF})_2]^-$ , могут быть получены также при взаимодействии эквимолекулярных количеств  $[\text{CoX}(\text{HDF})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , где  $X = \text{Cl}, \text{Br}$  со спиртовым раствором KOH.

Действие нитрита калия на  $\text{K}[\text{Co}(\text{OH})X(\text{HDF})_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  приводит к замещению гидроксо-группы на координате  $\text{OH}-\text{Co}-X$ , где  $X = \text{Cl}, \text{Br}$  с образованием  $\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)\text{Cl}(\text{HDF})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . На рисунке 1 приведены дифрактограммы  $[\text{CoCl}(\text{HDF})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $\text{K}[\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}(\text{HDF})_2]$ ,  $\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)\text{Cl}(\text{HDF})_2]$ , которые показывают различие исходных и конечных продуктов реакции. Наличие координированной нитро-группы в  $\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)\text{X}(\text{HDF})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  подтверждается данными ИК-спектров поглощения  $\nu_s(\text{NO}_2) = 1310 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{as}(\text{NO}_2) = 1427 \text{ см}^{-1}$  [6].



Дифрактограммы:  
1 —  $[\text{CoCl}(\text{HDF})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ;  
2 —  $\text{K}[\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}(\text{HDF})_2]$ ;  
3 —  $\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)\text{Cl}(\text{HDF})_2]$

Замещение гидроксо-группы на координате  $\text{OH}-\text{Co}-X$  на нитро-группу можно объяснить, если предположить, что транс-влияние гидроксогруппы

роксо-группы в  $\alpha$ -бензилдиоксиматных комплексах Co(III) меньше, чем транс-влияние хлорид- и бромид-ионов.

Проведенное исследование показывает, что замена метильных групп на фенильные радикалы в молекуле диоксимиа влияет на реакции внутрисферного замещения.

### Экспериментальная часть

#### *Транс*-хлоро-гидроксо-бис-( $\alpha$ -бензилдиоксимато)кобальтат(III) натрия $\text{Na}[\text{Co(OH)Cl(HDf)}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Соль получается нагреванием в течение 10 мин на водяной бане ( $40-50^\circ$ ) смеси 1,4 г *транс*- $\text{Na}[\text{Co(OH)}_2(\text{HDf})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 0,1 г хлорида натрия облитой 20 мл воды. При этом образуется вещество грязно-желтого цвета, кристаллы которого под микроскопом имеют вид прямоугольных пластинок. Если реакцию проводить при более высокой температуре, то продукт изомеризуется в *цик*-комплекс. Вещество отфильтровывают, промывают водой и спиртом. Выход 70% от теории. Найдено, %: Co — 8,07; N — 9,15, 9,11; Cl — 4,46.

Для  $\text{Na}[\text{Co(OH)Cl(C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Вычислено, %: Co — 7,66; Cl — 5,00. Потеря массы при  $105^\circ\text{C}$  — 17,65.

Для  $\text{Na}[\text{Co(OH)Cl(C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Вычислено, %: Co — 7,98; Cl — 4,80;  $\text{H}_2\text{O}$  — 17,06.

#### *Транс*-бromo-гидроксо-бис-( $\alpha$ -бензилдиоксимато)кобальтат(III) натрия $\text{Na}[\text{Co(OH)Br(HDf)}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Соединение было получено по аналогичной методике при нагревании  $\text{Na}[\text{Co(OH)}_2(\text{HDf})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{NaBr}$ . Выход 80% от теории.

Найдено, %: Co — 7,32; N — 6,95.

Для  $\text{Na}[\text{Co(OH)Br(C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Вычислено, %: Co — 7,52; N — 7,16.

#### *Транс*-хлоро-гидроксо-бис-( $\alpha$ -бензилдиоксимато)кобальтат(III) калия $\text{K}[\text{Co(OH)Cl(HDf)}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

1,4 г *транс*- $[\text{CoCl}(\text{HDf})_2(\text{H}_2\text{O})]$  обливается при комнатной температуре спиртовым раствором гидроксида калия (0,12 г KOH в 15 мл этилола). Хлороаквосоединение переходит в раствор, из которого быстро выпадает кристаллический осадок желтого цвета. На фильтре вещество промывается водой и спиртом. Под микроскопом кристаллы имеют вид прямоугольных пластинок.

Найдено, %: Co — 7,22; Cl — 4,50.

Для  $\text{K}[\text{Co(OH)Cl(C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Вычислено, %: Co — 7,45; Cl — 4,38.

Значение молекулярной электропроводности в метаноле  $\mu_{1000}^{25} = 70,4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ .

#### *Транс*-бromo-гидроксо-бис-( $\alpha$ -бензилдиоксимато)кобальтат(III) калия $\text{K}[\text{Co(OH)Br(HDf)}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Соединение получается по вышеописанной методике из *транс*- $[\text{CoBr}(\text{OH})(\text{HDf})_2]$  с выходом 70% от теории.

Найдено, %: Co — 6,86; N — 6,66.

Для  $\text{K}[\text{Co(OH)Br(C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Вычислено, %: Co — 6,90; N — 6,56.

#### *Транс*-хлоро-нитро-бис-( $\alpha$ -бензилдиоксимато)кобальтат(III) калия $\text{K}[\text{Co(NO}_2\text{Cl(HDf)}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

0,7 г  $\text{K}[\text{Co(OH)Cl(HDf)}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и 0,1 г  $\text{KNO}_2$  обливают 30 мл этилола и нагревают на водяной бане 15 мин. При этом образуется светло-коричневое вещество, кристаллы которого под микроскопом имеют вид тонких четырехугольных пластинок. Выход 70% от теории. Найдено, %: Co — 8,07; N — 9,15, 9,11; Cl — 4,46.

Для  $\text{K}[\text{Co(NO}_2\text{Cl(C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Вычислено, %: Co — 7,89; N — 9,36; Cl — 4,74.

Значение молекулярной электропроводности в метаноле  $\mu_{1000}^{25} = 65,0 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ .

#### *Транс*-бromo-нитро-бис-( $\alpha$ -бензилдиоксимато)кобальтат(III) калия $\text{K}[\text{Co(NO}_2\text{Br(HDf)}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Соль получена по вышеописанной методике с выходом 70% от теории. Под микроскопом кристаллы имеют вид желтых четырехугольных призм.

Найдено, %: Co — 7,38; N — 9,01, 9,16.

Для  $\text{K}[\text{Co(NO}_2\text{Br(C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Вычислено, %: Co — 7,44; N — 8,84.

Значение молекулярной электропроводности в метаноле  $\mu_{1000}^{25} = 64,0 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Cambi, L. Malatesta. Gazz. Chim. Ital., 66, 80 (1936).
2. L. Cambi, L. Malatesta. Gazz. Chim. Ital., 69, 547 (1939).
3. А. В. Аблов, Г. П. Сырцова. Ж. неорган. химии, 7, 2066 (1962).
4. Г. П. Сырцова, В. З. Филипп. Ученые записки Кишиневского гос. ун-та, химия, 68, 24 (1964).
5. А. В. Аблов, Н. М. Самусь, О. А. Болога. Ж. неорган. химии, 14, 3320 (1969).
6. Накамото. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. М., изд-во «Мир», 1966, стр. 212.

В. Н. ШАФРАНСКИЙ, И. Л. ФУСУ

### ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАРА-АМИНОБЕНЗОЛСУЛЬФАМИДА

Ранее нами [1] было показано, что при взаимодействии галогенидов кобальта, диметилглиоксами (DH<sub>2</sub>) и сульфаниламида (Sam) из водно-спиртовых растворов выделяются диоксимины кобальта(III) со структурой  $[\text{CoGal}(\text{DH}_2\text{Sam})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Даже в присутствии многократного избытка сульфаниламида не удавалось получить соединения типа  $[\text{Co}(\text{DH}_2\text{Sam})_2]\text{Gal}$ . Этот факт интересен тем, что в присутствии таких анионов как  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и другие из реакционной смеси выделяются только комплексы с двумя молекулами сульфаниламида во внутренней сфере.

Изучение ИК-спектров поглощения диоксимиинов  $[\text{CoGal}(\text{DH})_2\text{Sam}]$ , показало, что сульфаниламид координируется вокруг атома кобальта посредством атома азота аминогруппы бензольного кольца [2].

Представляло интерес установить, всегда ли ионы Гал<sup>-</sup> занимают одно координационное место у кобальта, или же существуют условия, при которых можно выделить в кристаллическом состоянии комплексы состава  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Sam}_2]\text{Gal}$ .

С этой целью нами были изучены условия комплексообразования сульфаниламида в присутствии целого ряда анионов (см. выше) и найдено, что ацетат очень хорошо растворим в воде и спирте. Это обстоятельство дало возможность готовить достаточно концентрированные водно-спиртовые растворы, содержащие комплексный катион  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Sam}_2]^+$ , и на холода во избежание реакции замещения осаждать последний избытком галогенида калия. Были выделены хлорид, бромид и йодид транс-бис-диметилглиоксматоди(сульфаниламида)кобальт(III). Все они — мелкокристаллические осадки коричневого цвета, выпадающие из растворов, обычно в виде ромбических пластинок. Вещества растворяются в воде и метаноле.

Изучение поведения соединений  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Sam}_2]\text{Gal}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  при нагревании было проведено в сравнении с устойчивостью ранее полученных диоксимиинов  $[\text{CoGal}(\text{DH})_2\text{Sam}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Термическая устойчивость изучалась на дериватографе системы Ф. Паулик, Ж. Паулик, Л. Эрдей в атмосфере воздуха. В качестве эталона использовали окись магния. Образец и эталон помещались в кварцевый тигель. Скорость нагрева 5 град/мин, навеска — 80 мг. За меру термической устойчивости комплексного соединения принималась температура, соответствующая началу первого экзотермического эффекта, который сопровождается резкой убылью массы.

Результаты термографического и термогравиметрического анализа приведены в таблице.

Термическая устойчивость соединений типа  $[\text{CoGal}(\text{DH})_2\text{Sam}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Sam}_2]\text{Gal}\cdot \text{H}_2\text{O}$

Формула вещества	Потеря воды		$t^{\circ}$ начала разложения		Выгорание продуктов пиролиза				
	температура интервал	найдено, %	вычислено, %	$t^{\circ}$ нач. экз- зоэффекта	$t^{\circ}$ макс. экз- зоэффекта	I экзо- фкт	II экзо- фкт	III экзо- фкт	IV экзо- фкт
$[\text{CoCl}(\text{DH})_2\text{Sam}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . .	130—190	6,20	6,8	190	210	~280	~400	~540	~600
$[\text{CoBr}(\text{DH})_2\text{Sam}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . .	130—190	3,70	3,2	200	225	~285	~400	~540	~600
$[\text{CoI}(\text{DH})_2\text{Sam}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . .	130—190	2,50	2,9	230	250	~285	~400	~530	~600
$[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Sam}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . .	70—160	5,00	5,1	235	260	~290	~450	~540	~600
$[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Sam}_2]\text{Br}\cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . .	70—160	5,20	4,8	230	250	~280	~450	~540	~600
$[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Sam}_2]\text{I}\cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . .	70—160	4,50	4,5	210	230	~260	~450	~540	~600

На дериватографических кривых соединений типа  $[\text{CoGal}(\text{DH})_2\text{Sam}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  наблюдается один слабый эндотермический эффект и несколько экзотермических эффектов, сопровождающихся убылью массы. Следует

отметить, что эффект, соответствующий выделению кристаллизационной воды, находится в интервале 130—190°C, что является довольно высоким для комплексных соединений. По ряду хлор, бром, иод значения температур начала термического разложения 190°, 200°, 230°C и соответствующих максимумов эндотермического эффекта 210°, 225°, 250°C увеличиваются. Этот эффект, вероятно, относится за счет выделения из внутренней сферы и разложения пара-аминобензолсульфамида, термическое разложение которого начинается при 230°C. При этой же температуре разлагается и диметилглиоксим, поэтому на гравиметрических кривых не наблюдается площадок, соответствующих промежуточным продуктам термической диссоциации. Дальнейшие экзоэффекты с максимумом при 280°, 400°, 540° и 600°C связаны с обугливанием и выгоранием продуктов пиролиза [3].

Для соединений типа  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Sam}_2]\text{Gal}\cdot \text{H}_2\text{O}$  прослеживается аналогичный ход кривых разложения, притом температура начала разложения лежит вблизи или даже выше температуры разложения соответствующих неэлектролитов.

Влияние внешнесферных ионов на термическую устойчивость комплексного катиона  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Sam}_2]^+$  видно из данных таблицы. Замена хлора на бром, особенно на иод, приводит к уменьшению температуры начала разложения и следующих за ними максимумов экзоэффектов. Выше было показано, что в случае соединений типа  $[\text{CoGal}(\text{DH})_2\text{Sam}]$  при переходе от хлора к иоду наблюдается увеличение термической прочности комплекса; вероятно, сказывается природа связи галоген-ионов в комплексе (координационная связь с атомом кобальта или же ионная связь с катионом  $[\text{CoDH}_2\text{Sam}_2]^+$ ). Следует указать, что если в случае неэлектролитов кристаллизационная вода тепрется довольно трудно, то в случае солей типа  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Sam}_2]\text{Gal}\cdot \text{H}_2\text{O}$  вода выделяется сравнительно легко и вещество начинает отщеплять ее уже при 70—80°C.

Поскольку температуры разложения соединений  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Sam}_2]\text{Gal}$  и  $[\text{CoGal}(\text{DH})_2\text{Sam}]$  близки, поэтому на термогравиметрических кривых галогенидов  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Sam}_2]\text{Gal}$  не наблюдаются эффекты, соответствующие образованию промежуточных продуктов  $[\text{CoGal}(\text{DH})_2\text{Sam}]$ , как это отмечено для других диоксимиинов кобальта [4, 5], а происходит одновременное разложение всей внутренней сферы комплекса. Последнее сопровождается несколькими экзоэффектами, природа которых, как и в случае  $[\text{CoGal}(\text{DH})_2\text{Sam}]$ , соответствует обугливанию и выгоранию продуктов пиролиза сульфаниламида и диметилглиоксимида.

### Экспериментальная часть

#### Хлорид транс-бис-диметилглиоксматоди(пара-аминобензолсульфамида)кобальт(III) $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Sam}_2]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$

При окислении током воздуха смеси водно-спиртовых растворов уксуснокислого кобальта, диметилглиоксимида и сульфаниламида, взятых в молярном соотношении 1:2:2, получается темно-коричневый раствор, из которого при добавлении избытка хлористого калия выделяется темно-коричневый мелкокристаллический осадок. Вещество растворяется в воде и метиловом спирте. В эфире, ацетоне, этаноле и диоксане практически не растворимо.

Найдено, %: Co — 8,40; N — 16,24; C — 34,60; H — 4,68;  $\text{H}_2\text{O}$  — 3,20.

Для  $\text{CoC}_{20}\text{H}_{30}\text{ClN}_8\text{O}_8\text{S}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$

вычислено, %: Co — 8,60; N — 16,32; C — 34,98; H — 4,67;  $\text{H}_2\text{O}$  — 2,62.

**Бромид транс-бис-диметилглиоксиматоди(пара-аминобензольсульфамид)кобальт(III) [Co(DH)<sub>2</sub>Sam<sub>2</sub>]Br·H<sub>2</sub>O**

Смесь 0,62 г Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 0,60 г диметилглиоксими и 0,86 г сульфаниламида в 50 мл 50%-ного этилового спирта окисляют до тех пор, пока все исходные вещества не перейдут в раствор. Из раствора бромистый калий осаждает темно-коричневые ромбические пластинки, по внешнему виду и растворимости похожие на хлорид-бис-диметилглиоксиматоди(пара-аминобензольсульфамид)кобальт(III).

Найдено, %: N — 15,75; C — 33,05; H — 4,62; H<sub>2</sub>O — 3,00.

Для CoC<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

вычислено, %: N — 15,32; C — 32,83; H — 4,38; H<sub>2</sub>O — 2,41.

**Иодид транс-бис-диметилглиоксиматоди(пара-аминобензольсульфамид)кобальт(III) [Co(DH)<sub>2</sub>Sam<sub>2</sub>]I·H<sub>2</sub>O**

Получается осаждением иодистым калием из водно-спиртового раствора ацетата транс-бис-диметилглиоксиматоди(пара-аминобензольсульфамид) кобальта. Вещество растворяется в метиловом спирте и воде, не растворяется в диоксане, этаноле и ацетоне. Под микроскопом — ромбики коричневого цвета.

Найдено, %: N — 14,06; C — 31,30; H — 4,33; I — 16,04; H<sub>2</sub>O — 2,50.

Для CoC<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

вычислено, %: N — 14,38; C — 30,89; H — 4,14; I — 16,32; H<sub>2</sub>O — 2,31.

### Выводы

1. Синтезированы галогениды транс-бис-диметилглиоксиматоди(сульфаниламид)кобальт(III) [Co(DH)<sub>2</sub>Sam<sub>2</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O, [Co(DH)<sub>2</sub>Sam<sub>2</sub>]Br·H<sub>2</sub>O и [Co(DH)<sub>2</sub>Sam<sub>2</sub>]J·H<sub>2</sub>O.

2. Изучена термическая устойчивость соединений типа [CoГал(DH)<sub>2</sub>Sam]<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O и [Co(DH)<sub>2</sub>Sam]<sub>n</sub>Гал·nH<sub>2</sub>O.

3. Найдено, что устойчивость неэлектролитов возрастает по ряду I > Br > Cl, в то время как для солей [Co(DH)<sub>2</sub>Sam<sub>2</sub>] Гал в этом же направлении уменьшается.

4. Разложение диоксиминов [Co(DH)<sub>2</sub>Sam<sub>2</sub>]Гал·H<sub>2</sub>O происходит сразу без образования промежуточных соединений [CoГал(DH)<sub>2</sub>Sam].

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Аблов, В. Н. Шафранский. Ж. неорган. химии, 7, вып. 7: 1521 (1962).
2. А. В. Аблов, Н. Н. Проскина, В. Н. Шафранский. Ж. неорган. химии, 10, вып. 6: 1355 (1965).
3. R. Ripan Cs., Várhegyi, L. Simón. «Studii și cercetări chim. Acad. RPR. Fil. Cluj», 14, N 1, (31 (1963)).
4. Н. Н. Проскина, В. Н. Шафранский, А. В. Аблов. Известия АН МССР, № 6, 7 (1968).
5. R. Ripan, Cs. Várhegyi E. Kekedy. «Studia Univ. Babes—Bolyai. Ser. chem.», 10, N 1, 19 (1965).

В. А. ГРАНЖАН, С. Ф. МАНОЛЕ, С. В. СЕМЕНЕНКО, П. М. ЗАПЦЕВ,  
Г. С. МАСЛИКОВА

### ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ОКСИ- И МЕТОКСИАЦЕТОФЕНОНОВ

Ранее одним из нас [1] сообщались результаты предварительного исследования ИК-спектров окси- и метоксицетофенононов (АФ). В работе обсуждались лишь положения максимумов полос поглощения. В настоящем сообщении излагаются результаты количественных измерений характеристик поглощения (положение максимума, полуширина и интенсивность), а также приводятся результаты квантово-химических расчетов молекул изучаемых соединений.

Методика записи спектров и расчета спектральных характеристик изложена ранее [1, 2]. Расчет молекулярных характеристик (электронные плотности и порядки связей) производился методом MO Хюккеля с набором параметров, рекомендованных в работах [3, 4]. Результаты измерений и расчетов представлены в таблице и на диаграммах.

Влияние внутримолекулярной водородной связи, имеющей место в изучаемых о-оксицетофенононах, на положение полос поглощения валентного колебания C=O группы было обсуждено в предыдущей работе [1]. Как видно из таблицы, образование внутримолекулярной водородной связи не ведет к значительному возрастанию интенсивности поглощения ν(C=O) (сравни АФ, 2-OHAФ, 2-OCH<sub>3</sub>АФ) и не вызывает изменений полуширины полос колебания.

Введение второй оксигруппы в 4 и 6 положения ведет к резкому возрастанию интенсивности поглощения, а оксигруппа в положении 5, наоборот, вызывает уменьшение интенсивности. То же относится и к метоксигруппам. Это изменение интенсивности вызывается, безусловно, влиянием заместителей на распределение электронов в молекулах изучаемых ацетофенононов. Так как видно из диаграмм, и следовало ожидать из электроннодонорных свойств заместителей, введение —OH и —OCH<sub>3</sub> групп в *n*-положение к ацетильной группе вызывает повышение электронной плотности на атоме кислорода карбонила, введение этих групп в *m*-положение уменьшает ее. В использованном варианте метода Хюккеля не учитывалось перераспределение электронов, вызываемое включением карбонильного кислорода в водородную связь.

Рис. 1 показывает определенную симметричность между интенсивностью поглощения ν(C=O) и электронной плотностью на карбонильном кислороде. Этого следовало ожидать, так как интенсивность колебания, характеризующая изменение дипольного момента связи, происходящее при колебании, должна быть определенным образом связана с

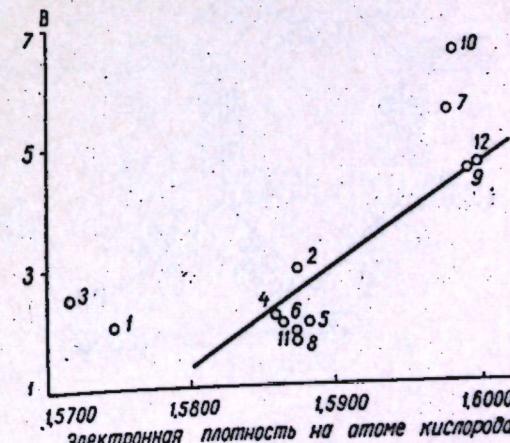
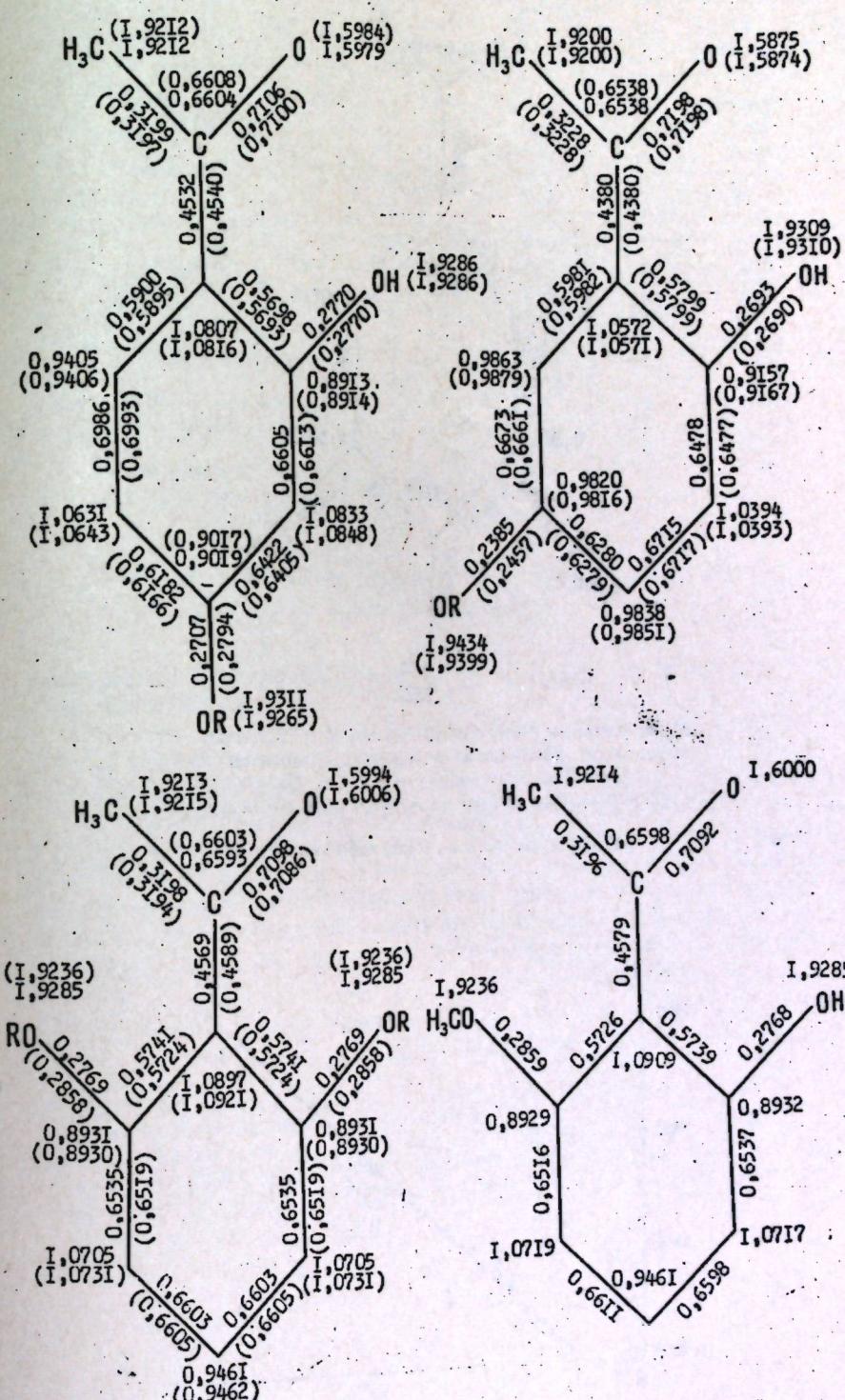
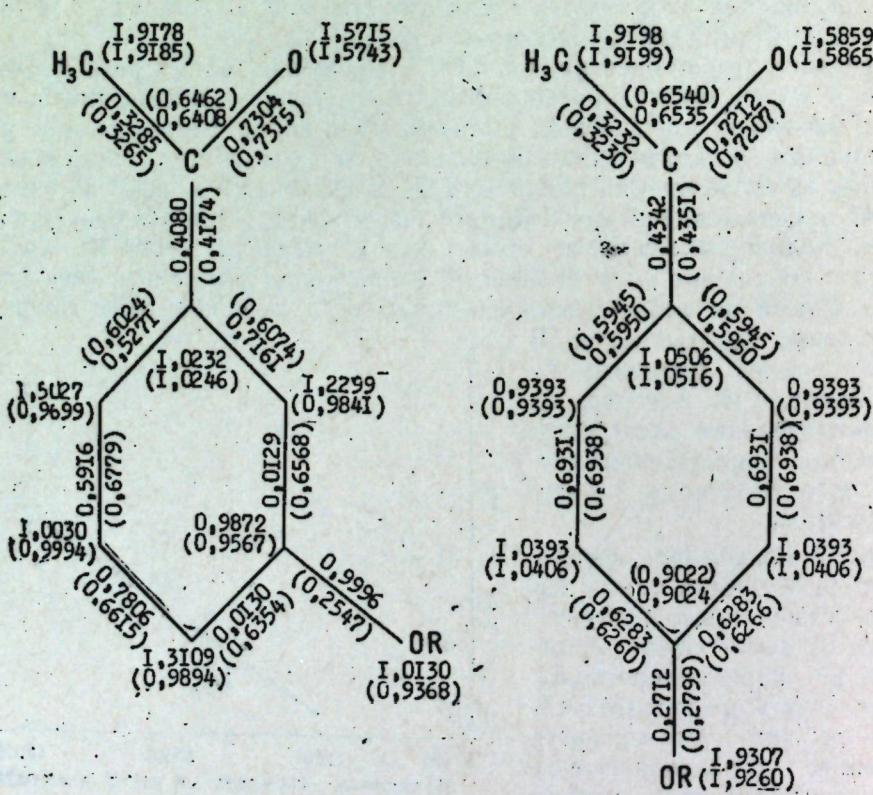
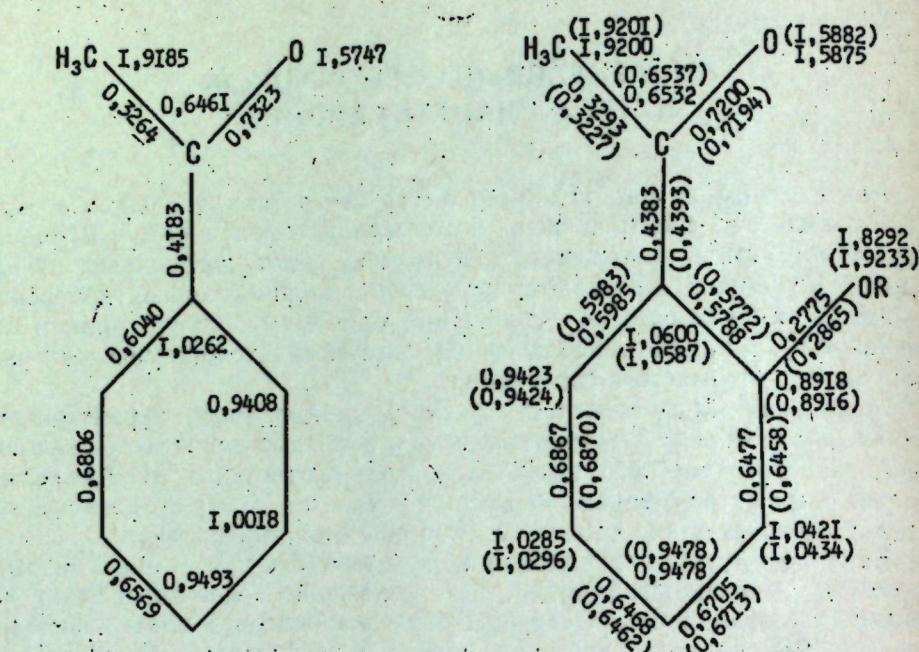
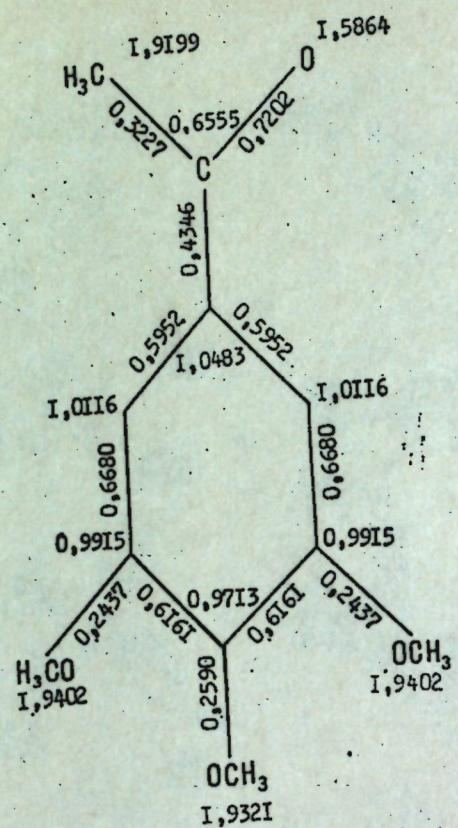


Рис. 1. Зависимость интенсивности поглощения ν(C=O) от электронной плотности на атоме кислорода карбонильной группы





Молекулярные диаграммы окси- и метоксиацетофенонов (величины в скобках относятся к R=CH<sub>3</sub>, без скобок — к R=H).

Горизонтальные цифры — электронные плотности на атомах.

Цифры по связям — порядки связей.

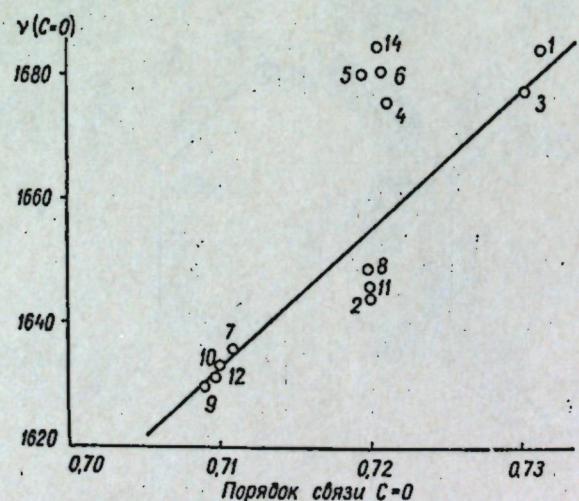


Рис. 2. Зависимость положения  $\nu(C=O)$  от порядка связи карбонильной группы

### ИК-спектры окси- и метоксиацетофенонов в области $\nu(C=O)$

Соединение	Раство- ритель	$\nu_{\text{max}}$ $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ $\nu_{\text{пл}}^{\text{посл}}$ $\text{см}^{-1}$	$B \cdot 10^{-1}$ $\text{д/моль} \cdot \text{см}^2$
Ацетофенон (АФ)	ДХЭ	1684	11	2,02
2-оксиАФ	CCl <sub>4</sub>	1645	9	2,69
3-оксиАФ	ДХЭ	1642	10	3,00
4-оксиАФ	CHCl <sub>3</sub>	1677	17	2,53
2-метоксиАФ	ДХЭ	1676	9	2,18
	CCl <sub>4</sub>	1679	10**	1,95**
		1690*	13***	2,34***
4-метоксиАФ	CCl <sub>4</sub>	1681	9	2,00
2,4-диоксиАФ	ДХЭ	1636	17	5,49
2,5-диоксиАФ	ДХЭ	1648	14	1,61
2,6-диоксиАФ	ДХЭ	1631	27	4,45
2-окси-4-метоксиАФ	CCl <sub>4</sub>	1632	29	6,37
		1640*		
2-окси-5-метоксиАФ	ДХЭ	1646	14	1,71
2-окси-6-метоксиАФ	ДХЭ	1625	17	3,94
	CCl <sub>4</sub>	1629	14	4,38
2,6-диметоксиАФ	CCl <sub>4</sub>	1711	11	2,76
3,4,5-триметоксиАФ	CCl <sub>4</sub>	1686	15	1,94

\*—плечо;

\*\*—характеристики полосы, получаемой после графического вычитания плеча;

\*\*\*—характеристики суммарной полосы поглощения.

электронной плотностью, величина которой определяет соответствующий дипольный момент.

Еще лучшая зависимость наблюдается между порядком связи C=O и положением максимума полосы поглощения ее (рис. 2). Связи, имеющей меньший порядок, соответствует поглощение при меньших частотах.

Использованный метод расчета Хюккеля вряд ли может дать количественные зависимости, однако, качественные закономерности должны отражаться верно. Выпадение отдельных соединений из усредненных зависимостей может быть обусловлено как приближенностью самого метода расчета, так и наложением специфических факторов: существованием поворотных изомеров, влиянием внутримолекулярной водородной связи и прочее.

### ЛИТЕРАТУРА

- М. П. Филиппов, С. Ф. Маноле, Ю. М. Ревенко, А. А. Шамшурин. Известия АН МССР, № 10, 51 (1967).
- В. А. Гранжан, С. В. Семененко, П. М. Зайцев. ЖПС, 9, 407 (1968).
- Э. Страйтвизер. Теория молекулярных орбит. М., изд-во «Мир», 1965.
- S. Forsen, B. Åkergård. Acta chem. Scand., 18, 2313 (1964).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. Г. КИРИЯК

АФИДИНЫ РОДА *PRAON* HALIDAY, 1833 МОЛДАВИИ

Род *Praon*, установленный Халидэем (Haliday) в 1833, в недавнее время был переописан в ряде работ [1; 2, 3, 4, 5].

Признаки этого рода следующие:

Голова почти сферическая, максиллярные щупики 4-члениковые, лабиальные 3-члениковые, верхние челюсти глубоко двузубчатые. Усики самок 14—22-члениковые. Парапсидальные борозды ясно выражены. Дискоидальная ячейка отделена от первой радиомедиальной более или менее развитой жилкой; радиальная жилка не достигает вершины крыла, радиомедиальные жилки отсутствуют; нервуллюс постфуркальный. Брюшко сидячее; створки яйцеклада конические или незначительно изогнутые сверху.

Тип рода: *Bracon exoletus* Nees, 1811.

Из рода *Praon* Haliday, 1833 был выделен Макауэром [4] род *Areopraon*. Мы считаем его (Тобиас, Кирияк, в печати) за подрод одного рода.

Ниже приводится определительный ключ видов рода *Praon*. Ключ был составлен на основе данных, полученных путем изучения паразитов выведенных из зараженных тлей.

Самки

1/2/ Промежуточный сегмент с ячейкой посередине. Ножны яйцеклада густо покрыты волосками. Усики 22-члениковые; длина члеников усиев постепенно уменьшается к вершине; промежуточный сегмент опущенный, с двумя густыми полосками волосков, которые расположены по бокам ячейки; ее контуры плохо видны из-за волосков. 1-й тергит брюшка со слабо выраженным продольным валиком. Ножны яйцеклада густоволосистые.

----- *P. (Areopraon) pilosum* Mackauer.  
2/1/ Промежуточный сегмент без ячейки, гладкий или незначительно скульптурирован. Ножны яйцеклада покрыты единичными волосками. ----- (*Praon s. str.*).

3/6/ Метакарп равен по длине птеростигме.

4/5/ Длина брюшка равна длине груди или немного больше. Тазики задних ног коричневые, 1-й тергит брюшка черный. Усики обычно 14-члениковые, встречаются также 15—17-члениковые.

5/4/ Брюшко вдвое длиннее груди. Тазики задних ног темно-желтые, 1-й тергит коричневый. Усики 15-члениковые. ----- *P. abjectum* Haliday.

6/3/ Метакарп заметно короче птеростигмы.

7/10/ Радиальная жилка равна длине наружного края птеростигмы, между основанием метакарпа и радиальной жилкой или немного короче.

8/9/ Первые членики жгутика и мезоплевры черные, тазики задних ног темно-коричневые до черного, жилки крыльев сероватые, 1-й тергит брюшка коричневый. Усики 17-члениковые.

9/8/ Первый членик жгутика, большая часть мезоплевр, промежуточный и второй сегменты брюшка желтые. Усики обычно 18—19-члениковые.

10/7/ Радиальная жилка на 1/3—1/2 длиннее наружного края птеростигмы, расположенного между основанием метакарпа и радиальной жилкой.

11/12/ Мезоплевры желтые. Промежуточный сегмент, брюшко и первый членик жгутика желтые. Усики обычно 18-члениковые — *P. exoletum* Nees.

12/11/ Мезоплевры черные.

13/14/ Брюшко желтое, голова и грудь черные, тазики задних ног темно-желтые с красноватым оттенком. Птеростигма желтая. Усики 18-члениковые.

----- *P. bicolor* Mackauer.

Краткие сообщения

- 14/13/ Брюшко коричневое или темно-коричневое до черного.  
15/16/ Крылья с желтым пятном, расположенным над радиальной жилкой. Первый членик жгутика желтый. Жилки крыльев черноватые: 1-й тергит черный. Усики 20—22-члениковые.
- 16/15/ Крылья без желтого пятна над радиальной жилкой. Окраска первого членика жгутика варьирует от темно-коричневого до светло-коричневого, 1-й тергит коричневый. Усики 19-члениковые.

----- *P. dorsale* Haliday.  
----- *P. volucre* Haliday.  
Все приведенные виды впервые отмечены для Молдавии. Виды *Areopraon pilosum* Mack. и *Praon necans* Mack. новые для фауны СССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лужецкий А. Н. В кн.: Полезные и вредные насекомые Узбекистана. Ташкент, АН УзбССР, 1960.
2. Haliday. Ent. Mag. London, 1, 1833, p. 480—491.
3. Губгай J. Энтомол. обзор., 39, 3, 708—712, 1960.
4. Макауэр M. Beitr. Ent., 9, 810—865, 1959.
5. Marshall T. A. Beaupre, 5, 532—541, 1891.

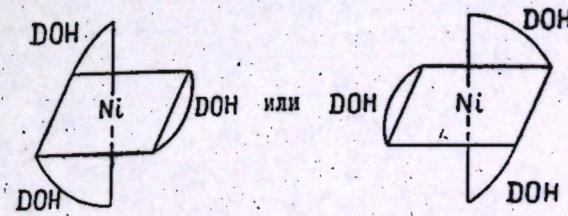
Н. И. БЕЛИЧУК

ПРОИЗВОДНЫЕ НИКЕЛЯ С ДИАЦЕТИЛОКСИМГИДРАЗОНОМ

Ранее [1] нами были описаны продукты присоединения диацетилоксимгидразона DOH к галогенидам никеля состава  $\text{NiX}_2 \cdot 2\text{DOH}$  и высказано предположение, что галогенид-ионы входят во внутреннюю координационную сферу и соединения имеют октаэдрическое строение  $[\text{Ni}(\text{DOH})_2\text{X}_2]$ . Изучение ИК-спектров поглощения этих соединений [2] показало, что DOH ведет себя как бидентатный лиганд и образует с металлами пятичленные циклы.

В настоящем сообщении приводятся результаты дальнейшего изучения взаимодействия DOH с солями никеля.

Если к спиртовым растворам продуктов присоединения  $\text{NiX}_2 \cdot 2\text{DOH}$  прибавить избыток DOH, то цвет растворов меняется от сине-фиолетового до красного. При добавлении к последним эфира осаждаются соединения розового цвета состава  $\text{NiX}_2 \cdot 3\text{DOH}$ . Эти соединения могут быть получены также непосредственно при действии избытка DOH (немногим более трех молей DOH на 1 моль соли никеля). Этим методом были получены продукты присоединения  $\text{NiX}_2 \cdot 3\text{DOH}$ , где X = Cl, Br,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $1/2\text{SO}_4^{2-}$ . Все эти соединения имеют розовый цвет и дают очень похожие спектры отражения. Это свидетельствует о том, что соединения должны иметь строение  $[\text{Ni}(\text{DOH})_3]\text{X}_2$  и, так как DOH является бидентатным лигандом, то никель находится в октаэдрическом окружении в виде одной из двух энантиоморфных форм:



В пользу октаэдрического строения говорит и то, что продукты присоединения  $\text{NiX}_2 \cdot 3\text{DOH}$  являются парамагнитными (см. таблицу).

**Магнитная восприимчивость продуктов присоединения  $\text{NiX}_2 \cdot 3\text{DOH}$**

Соединение	$x \cdot 10^4$	$\mu_{\text{эфф}}$	$T^\circ$
$\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{DOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,234	3,01	20
$\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{DOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,920	2,97	20,5
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{DOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	6,870	3,10	19
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{DOH}$	5,956	3,02	19

**Экспериментальная часть**

**Хлорид трис-диацетилоксимгидразонникель  $[\text{Ni}(\text{DOH})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

При добавлении к 0,01 моля гексагидрата хлорида никеля в 20 мл метанола немногим более 0,03 моля диацетилоксимгидразона образуется раствор красного цвета, из которого при добавлении эфира выпадают розовые кристаллы в виде тетрагональных бипирамид. Через несколько часов кристаллы отсасывают на фильтре, промывают спиртом, эфиром и сушат на воздухе. Выход почти количественный.

Соединение растворимо в спирте. При действии воды и минеральных кислот разрушается.

Найдено, %:

Ni — 11,88; 11,83;

Cl — 14,08; 14,22;

N — 25,71; H<sub>2</sub>O — 3,37.

Для  $\text{NiC}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_9\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  вычислено, %:

Ni — 11,90; Cl — 14,38;

N — 25,58; H<sub>2</sub>O — 3,65.

**Бромид трис-диацетилоксимгидразонникель  $[\text{Ni}(\text{DOH})_3]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

К раствору, содержащему 1,1 г гексагидрата бромида никеля в 15 мл метанола, прибавляют при взбалтывании 1,9 г диацетилоксимгидразона, который быстро растворяется с образованием красного раствора. Через несколько минут из последнего выпадают розовые кристаллы, которые фильтруют, промывают этианолом и сушат на воздухе. Выход 70% от теоретического.

Найдено, % Ni — 9,74; 9,57;

Br — 27,03; 26,94; H<sub>2</sub>O — 2,84.

Для  $\text{NiC}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_9\text{O}_3\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  вычислено, %: Ni — 10,09; Br — 27,29; H<sub>2</sub>O — 3,09.

**Нитрат трис-диацетилоксимгидразонникель  $[\text{Ni}(\text{DOH})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

Соединение получено аналогично предыдущему и представляет собой розовые призмы. Выход 85% от теоретического.

Найдено, % Ni — 10,74; 10,56; N — 28,31; 28,54.

Для  $\text{NiC}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_9\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  вычислено, %: Ni — 10,75;

N — 28,22.

**Трис-диацетилоксимгидразонникель-перхлорат  $[\text{Ni}(\text{DOH})_3](\text{ClO}_4)_2$**

Соединение получено аналогично нитрату с выходом 60% от теоретического и представляет собой призмы розового цвета.

Найдено, % Ni — 9,51; 9,71; Cl — 11,98.

Для  $\text{NiC}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_9\text{O}_1\text{Cl}_2$  вычислено, %: Ni — 9,73; Cl — 11,76.

**Трис-диацетилоксимгидразонникель-сульфат  $[\text{Ni}(\text{DOH})_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

Смешивают 0,01 моля мелкорастертого гентагидрата сульфата никеля и немногим более 0,03 моля диацетилоксимгидразона, обливают 20 мл этилового спирта и нагревают на водяной бане в течение 3—4 минут. Образующуюся при этом красно-коричневую смесь фильтруют и помещают в холодильник. Через несколько часов из этой смеси выпадают розовые кристаллы в виде иголок, которые отсасывают на фильтре, промывают небольшим количеством холодного спирта и сушат на воздухе. Выход 50% от теоретического. Вещество может быть перекристаллизовано из этилового спирта. Найдено, % Ni — 10,54; 10,48; SO<sub>4</sub> — 17,40; 17,33.

Для  $\text{NiC}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_9\text{O}_7\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  вычислено, %: Ni — 10,59; SO<sub>4</sub> — 17,34.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. А. В. Аблов, Н. И. Беличук. Ж. неорган. химии, 7, 776 (1962).
2. В. А. Аблов, Л. Ф. Чапурина, Н. И. Беличук. Ж. неорган. химии, 11, (1966).

**РЕФЕРАТЫ**

УДК 576.314

Исследование морфологии пор оболочек клеток мякоти плода арбуза в онтогенезе. Чухрий М. Г. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 6, 1970 г., 3—7.

Изучение морфологии пор оболочек клеток мякоти плода арбуза в онтогенезе позволило установить, что число пор в оболочках клеток паренхимы плода арбуза, как правило, не меняется. Увеличиваются поровые просветы и интервалы между ними. Происходит возрастание множественных пор и уменьшается число одиночных. С увеличением плода лучше выявляется расположение и ориентация одиночных и множественных пор. Увеличиваются поровые поля и их число.

Рисунков 4, таблиц 2, библиографий 21.

УДК 582:26

Распространение водорослей в почвах Молдавии. Негру М. А., Сабельников В. И., Шаларь В. М. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 6, 1970 г., с. 7—10.

Изучено распространение, видовой состав, некоторые физиологические особенности водорослей в различных почвенно-климатических условиях Молдавии.

Наибольшее количество и наиболее интенсивный рост водорослей отмечался в пойменных почвах. Меньше количества и более слабый рост наблюдался в подтипах черноземов и лесных почвах. Во всех анализируемых почвах часто обнаруживались азотфикссирующие синезеленые водоросли.

Таблиц 1, библиографий 13.

УДК 631.523

Гибридизация греческого ореха с другими видами рода *Juglans* в условиях Молдавии. Комайч И. Г. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 6, 1970 г., с. 10—17.

Высокая температура, наблюдавшаяся в Молдавии в период цветения греческого ореха, оказывает отрицательное влияние на завязываемость плодов в изоляторах. В этих условиях наиболее приемлемыми в качестве изоляторов оказались пергаментные мешки увеличенных размеров: 35 см × 60 см; 40 см × 60 см; реже 40 см × 80 см. Длительность нахождения цветков в изоляторах больше 11—13 дней также оказывает отрицательное влияние на завязываемость плодов.

В скрещивания были включены орех черный, о. маньчжурский, о. серый, о. Зибльда, с одной стороны, и 11 местных форм греческого ореха — с другой. Различные формы греческого ореха в один и тех же условиях обнаруживают неодинаковую скрещиваемость с видами рода *Juglans*. Из видов рода *Juglans* наиболее высокую скрещиваемость с греческим орехом обнаружил орех Зиблльда (в среднем за три года — 11,4%) и наиболее низкую — орех черный (1,5%). Маньчжурский и серый орех занимают как бы промежуточное положение (скрещиваемость 8,5—8,8%). У большей части однолетних и двухлетних сеянцев первого поколения преобладают признаки материнского растения, примерно пятая часть сеянцев сочетает признаки обоих родителей и у незначительной части сеянцев преобладают признаки отцовского растения. Большое уклонение в сторону материнского растения наблюдается в том случае, когда таковыми оказываются дикие виды.

Таблиц 3, библиографий 38.

УДК 581.1

Функциональные нарушения у саженцев плодовых культур и пути повышения их качества. Иванов С. М. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 6, 1970 г., с. 17—26.

В статье обсуждаются причины недостаточного качества саженцев плодовых культур, наблюдаемого в питомниках и в молодых насаждениях. Недостаточное качество саженцев на семенных подвоях проявляется в резко выраженной невыравненности их развития, в наличии симптомов функционального заболевания и пониженней жизненности. Это явление объясняется недостаточным соответствием подвоеев привоям, последствием операции прививки (окулировки) и недостаточностью необходимых условий роста. Вследствие этого нарушается нормальное взаимодействие листьев и корней, ведущее к расстройству обмена веществ, возникновению функционального заболевания и снижению выхода высококачественных саженцев.

Одним из проявлений расстройства обмена является нарушение превращения углеводов и задержка оттока их из надземных органов в корни. Показана возможность усиления оттока сахаров в корни и ослабления проявления функционального заболевания применением внекорневых подкормок бором и фосфором.

Отмеченная эффективность такого воздействия позволяет рекомендовать его как прием повышения качества плодовых саженцев.

Таблица 3, рисунков 5, библиографий 14.

УДК 547.962

Исследование белковых фракций семян нута градиентной экстракцией на колонке, хроматографией на ДЭАЭ-целлюлозе и гидроксилапатите. Григорчук П. Д., Клименко В. Г. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 6, 1970 г., с. 26—34.

Суммарные солерастворимые белки семядолей нута при различных насыщенииах сернокислым аммонием были разделены на три фракции. Белки отдельных фракций и суммарный белковый экстракт исследовали градиентной экстракцией на колонке, хроматографией на ДЭАЭ-целлюлозе и гидроксилапатите. Белки фракций экстрагируемых различными концентрациями сернокислого аммония и хроматографических пиков изучены электрофорезом на бумаге.

Установлено, что белки фракций высаливаемых при 35%, 65% и 100% насыщении сернокислого аммония делятся при хроматографии на несколько пиков, белки которых имеют сложный электрофоретический состав.

Рисунок 9, библиографий 12.

УДК 581.19

Изучение гемицеллюлоз верхнего междуузлия в начале его образования и роста у стеблей озимой пшеницы. Балтага С. В., Гайковская Л. Т. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия химических и биологических наук, № 6, 1970 г., с. 34—39.

В работе сообщаются результаты количественного хроматографического анализа гемицеллюлоз и изучения соотношения их полисахаридных компонентов у разных по растворимости фракций. Исследование выполнено на материале некоторых форм озимой пшеницы в фазу трубкования и представляет интерес в связи с вопросами биосинтеза гемицеллюлоз.

Таблица 5, библиографий 7.

УДК 581.19;631.52;633.15

Сравнительно-биохимическое исследование подвидов и сородичей кукурузы. Сообщение I. Азотистые соединения, свободные сахара и масло пыльцы. Пашкарь С. И., Ротарь А. И., Боровский М. И. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия химических и биологических наук, № 6, 1970 г., с. 40—46.

Изучено содержание общего азота, распределение фракций азотистых соединений, свободных и связанных в белке аминокислот, масла, свободных сахаров пыльцы восьми подвидов и четырех сородичей кукурузы.

Сделан вывод о близости представителей трибы Мансовых по содержанию питательных и энергетических компонентов пыльцы.

Работа выполнена в лаборатории биохимической селекции Отдела генетики растений АН МССР.

Таблица 7, библиографий 15.

УДК 576.852.1.095

Морфолого-культуральные и другие свойства актиномицета 10. Гаркавенко А. И., Савченко Л. Ф., Ковалчук Л. П. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия химических и биологических наук, № 6, 1970 г., с. 47—52.

Из почвы Молдавии выделен и изучен актиномицет 10. На основании полученных сравнительных данных он идентифицирован как *Act. antibioticus* штамм 10. Установлено, что актиномицет штамм 10 способен накапливать биомассу, с высоким содержанием в ней липидов, а также обладает способностью синтезировать пигменты типа каротиноидов. Образование указанных веществ зависит от состава питательной среды и условий культивирования, но не зависит от антибактериальной активности культуральной жидкости. Наиболее интенсивный синтез этих веществ происходит на среде с кукурузной мукой. Освещение является необходимым условием для образования каротиноидов.

Таблица 4, библиографий 8.

УДК 542.91:547.92:576.852.1

Изучение стеринов, синтезируемых культурой *Actinomyces griseus* 15. Перепелица Э. М., Разумовский П. Н. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 6, 1970 г., с. 53—56.

В статье приведен экспериментальный материал, впервые показывающий способность этого актиномицета синтезировать стероидные соединения как на синтетической, так и на производственной питательной среде.

С помощью хроматографии, химических реакций и физических методов исследования доказан синтез *Act. griseus* 15 насыщенных стеринов с 3- $\beta$ -гидроксилем.

Таблица 2, библиографий 7.

УДК 577.15

Изучение гидролитических ферментов гриба *Rhizopus arrhizus* Fischer. Ефремова Л. Л., Косяк Ф. Д. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 6, 1970 г., с. 56—59.

Изучались некоторые гидролитические ферменты гриба *Rh. arrhizus*. По предварительным данным, гриб обладает высокой пектолитической активностью, в составе которой обнаружены пектиногалактуроназа и пектиниметилэстераза.

При характеристике целлюлазы гриба найдены C<sub>1</sub>-C<sub>x</sub>-ферменты; целлобиаза и гемицеллюлаза. Гриб обладает также незначительной амилазной активностью.

Таблица 3, библиографий 17.

УДК 612.825

О межцентральных структурно-функциональных взаимоотношениях ядер гипоталамуса с гиппокампальной формацией у крыс. Крачун Г. П. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 6, 1970 г., с. 60—66.

В острых опытах под нембутал-хлоралозовой анестезией исследовался характер ответных электрических реакций в Аммоновом роге при раздражении медиальной преоптической области, латерального гипоталамуса, а также рядом расположенных — в качестве контроля — образований мозга. Показано, что гипotalамические ядра имеют дискретные проекции в гиппокампе. Предполагается, что гипotalamo-гиппокампальная система осуществляет динамический контроль восходящего из мезенцефала в передний мозг потока импульсов. Обсуждается характер межцентральных проводящих путей из гипоталамуса в гиппокампальную формацию и вопросы регуляции ее электрической активности.

Рисунок 5, библиографий 47.

УДК 617.089.843

Кариометрия клеток кости и хряща, консервированных в формалине низких концентраций. Спасский Ю. А., Дмитриенко В. И. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 6, 1970 г., с. 66—68.

Работа посвящена выяснению сохранения морфологической структуры костной и хрящевой тканей, консервированных в течение 10, 30, 60, 120 дней в формалине низких концентраций (0,5%).

При изучении гистологических препаратов трансплантата установлено, что консервированная кость сохраняет органическую структуру, в надкостнице определяются внутренний и хорошо развитые наружные слои; хрящ сохраняет нормальную структуру.

В результате подсчета в костных ячейках клеток с нормальными и пикнотическими изменениями и деформированными ядрами, а также безостеоцитных ячеек оказалось увеличение остеоцитов, ядра которых пикнотически изменены или деформированы.

Определение площади ядер клеток кости и хряща методом планиметрии показало, что существенных изменений не происходит, их площадь по мере увеличения срока консервации снижается незначительно.

Рисунок 4, таблица 2, библиографий 12.

УДК 546.73:547(442 + 551 + 821):541.49:543.227

Аддукты ароматических и гетероциклических аминов к бис(β-дикетонато)кобальту(II). Батыр Д. Г., Марченко Г. Н., Балан В. Т., Десятиник А. А. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 6, 1970 г., с. 69—76.

Описаны аддукты ароматических и гетероциклических аминов (анилини, пиридин и их замещенные в ядре) к бис(β-дикетонато)кобальту(II) на основе ацетилацетона, бензоилацетона, дibenзоилметана, бензоилтрифторацетона и 2-бензоил-1,3-инданодиона. Изучен процесс термического разложения синтезированных аддуктов. Выявлена качественная зависимость между электронными донорноакцепторными свойствами β-дикетонатов и аминов в изученных аддуктах и механизмом их термического разложения. Обсуждается динамика изменения химических связей и перераспределение электронной плотности в процессе последовательного отрыва лигандов.

Таблица 2, рисунков 6, библиографий 11.

УДК 541.49:546.733

Транс-соединения Co(III) с α-бензилдиоксимом и гидроксогруппой. Самусь Н. М., Болога О. А., Коинуова Г. А. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 6, 1970 г., с. 76—79.

Изучено поведение гидроксо-группы на координате OH—Co—OH и OH—Co—X, где X—Cl; Br в транс-соединениях кобальта(III) с α-бензилдиоксимом. При нагревании (40—50°) водной смеси 1,6 — Na[Co(OH)<sub>2</sub>(HDF)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O и хлорида натрия, взятых в соотношении 1 : 1, образуется вещество состава 1,6 — Na[Co(OH)Cl(HDF)<sub>2</sub>] · 7H<sub>2</sub>O. Аналогично реакция протекает с бромидом натрия. Соединения, содержащие анион [Co(OH)X(HDF)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, могут быть получены также при взаимодействии эквимолекулярных количеств [CoX(HDF)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)], X — Cl, Br со спиртовым раствором KOH. Действие нитрата калия на K[Co(NO)<sub>2</sub>X(HDF)<sub>2</sub>] · 10H<sub>2</sub>O приводит к замещению гидроксогруппы на координате OH—Co—X, где X—Cl, Br с образованием K[Co(NO)<sub>2</sub>X(HDF)<sub>2</sub>] · 5H<sub>2</sub>O. Проведенное исследование показывает, что замена метильных групп на фенильные радикалы в молекуле диоксима влияет на реакции внутрисферного замещения.

Библиографий 6, рисунков 1.

УДК 541.49:546.73

Термическая устойчивость некоторых комплексных соединений пара-аминофенол-сульфаниламида. Шафранский В. Н., Фусу И. Л. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 6, 1970 г., с. 79—82.

Исходя из [Co(DH)<sub>2</sub>(Sam)<sub>2</sub>]CH<sub>3</sub>COO реакцией двойного обмена с соответствующим галогенид-ионом получены комплексы типа [Co(DH)<sub>2</sub>Sam]<sub>2</sub>Гал·nH<sub>2</sub>O, где DH — остаток диметилглиоксими, Sam — молекула сульфаниламида, Гал — Cl, Br, I.

Изучена сравнительная термическая устойчивость комплексов [CoГал(DH)<sub>2</sub>Sam] (I) и [Co(DH)<sub>2</sub>Sam]<sub>2</sub>Гал (II). Выяснено, что термическая устойчивость комплексов (I) увеличивается в порядке I > Br > Cl, в то время как для солей типа (II) в этом направлении уменьшается.

Разложение диоксиминов типа [Co(DH)<sub>2</sub>Sam]<sub>2</sub>Гал происходит сразу без образования промежуточных соединений типа [CoГал(DH)<sub>2</sub>Sam].

Таблица 1, библиографий 5.

УДК 543—422

Инфракрасные спектры окси- и метоксиацитофенонов. Граинян В. А., Маноле С. Ф., Семененко С. В., Зайцев П. М., Масликова Г. С. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 5, 1970 г., с. 83—87.

Излагаются результаты количественных измерений характеристик поглощения (положение максимума, полуширина и интенсивность ν(C=O) полосы), а также приводятся результаты квантово-химических расчетов молекул окси- и метоксиацитофенона (по методу MO Хюккеля).

Образование внутримолекулярной водородной связи в о-оксиацитофенонах не ведет к значительному возрастанию интенсивности поглощения ν(C=O) и не вызывает изменений полуширины полос колебания. Однако введение второй OH-группы (или OCH<sub>3</sub>) в 4 и 6 положении ведет к резкому возрастанию интенсивности поглощения, а OH-группа (или OCH<sub>3</sub>) в 5 положении, наоборот, вызывает уменьшение интенсивности.

Наблюдается определенная симбатность между интенсивностью поглощения полосы ν(C=O) и электронной плотностью на карбонильном кислороде, а также между порядком связи C=O и положением максимума полосы поглощения ее.

Таблица 1, рисунков 2, библиографий 4.

УДК 595.792

Афидииды рода *Praon Haliday*, 1833 Молдавии. Кирияк И. Г. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 6, 1970 г., с. 88—89.

В статье сообщаются оригинальные данные о видовом составе рода *Praon Haliday*, 1833 и подрода *Areopraon* Mackauer, 1959 в Молдавии и дополнено описание, этого рода. Составлен ключ для определения видов этого рода с использованием новых признаков. Все приведенные виды афидиид впервые отмечены в Молдавии, а *Areopraon pilosum* Mack. и *Praon necans* Mack., новые и для фауны СССР.

Библиографий 5.

УДК 541.49:546.742.288.3

Производные никеля с диацетилоксигидразоном. Беличук Н. И. Известия Академии наук Молдавской ССР, Серия биологических и химических наук, № 6, 1970 г., с. 89—90.

Синтезированы продукты присоединения диацетилоксигидразона (DOH) к солям никеля состава NiX<sub>2</sub> · 3DOH (X = Cl, Br, NO<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub>,  $\frac{1}{2}$ SO<sub>4</sub>). На основании изучения магнитной восприимчивости и спектров отражений этим соединениям приписано октаэдрическое строение Ni(DOH)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, где каждая молекула DOH занимает по два координационных места у атома никеля.

Таблица 1.

## СОДЕРЖАНИЕ

### Ботаника

М. Г. Чухрий. Исследование морфологии пор оболочек клеток мякоти плода арбуза в онтогенезе . . . . .	3
М. А. Негру, В. И. Сабельникова, В. М. Шаларь. Распространение водорослей в почвах Молдавии . . . . .	7
И. Г. Команич. Гибридизация грецкого ореха с другими видами рода <i>Juglans</i> в условиях Молдавии . . . . .	10

### Физиология и биохимия растений

С. М. Иванов. Функциональные нарушения у саженцев плодовых культур и пути повышения их качества . . . . .	17
П. Д. Григорча, В. Г. Клименко. Исследование белковых фракций семян пшеницы градиентной экстракцией на колонке, хроматографией на ДЭАЭ, целлюлозе и гидроксилапатите . . . . .	26
С. В. Балтага, Л. Т. Гайковская. Изучение гемицеллюлоз верхнего междуузлия стеблей озимой пшеницы . . . . .	34

### Генетика и селекция растений

С. И. Пашкарь, А. И. Ротарь, М. И. Боровский. Сравнительно-биохимическое исследование подвидов и сородичей кукурузы . . . . .	40
---	----

### Микробиология

А. И. Гаркавенко, Л. Ф. Савченко, Л. П. Ковалчук. Морфологикультуральные и другие свойства актиномицета . . . . .	10
Э. М. Перепелица, П. Н. Разумовский. Изучение стеринов, синтезируемых культурой <i>Actinomices griseus</i> . . . . .	17
Л. Л. Ефремова, Ф. Д. Костик. Изучение гидролитических ферментов гриба <i>Rhizopus arrhizus</i> Fischer . . . . .	56

### Физиология животных

Г. П. Крачун. О структурно-функциональных взаимоотношениях ядер гипotalамуса с гиппокампальной формацией у крыс . . . . .	60
Ю. А. Спасский, В. И. Дмитриенко. Кариометрия клеток кости и хряща, консервированных в формалине низких концентраций . . . . .	66

### Химия

Д. Г. Батыр, Г. Н. Марченко, В. Т. Балан, А. А. Десятник. Аддукты ароматических и гетероциклических аминов к бис(β-дикетонато) кобальту(II) . . . . .	69
Н. М. Самусь, О. А. Болога, Г. А. Конюкова. Транс-соединения Со(III) с α-бензилдиоксимом и гидроксигруппой . . . . .	76
В. Н. Шафранский, И. Л. Фусу. Термическая устойчивость некоторых комплексных соединений пара-аминофенольфамида . . . . .	79
В. А. Гранжан, С. Ф. Маноле, С. В. Семененко, П. М. Зайцев, Г. С. Масликова. Инфракрасные спектры окси- и метоксинацетофенонов . . . . .	83

### Краткие сообщения

И. Г. Кирияк. Афиидиды рода <i>Praon</i> Haliday, 1833 Молдавии . . . . .	88
Н. И. Беличук. Производные никеля с диацетилоксигидразоном . . . . .	89
Рефераты . . . . .	91