

6. Ю. М. Кузьмичев, В. И. Макаров. Возбуждение цилиндрических оболочек ультразвуком. Акуст. ж., 1958, 4, 3, 282—283.  
 7. L. Cremer. Theorie der Schalldämmung dünner Wände bei schrägem Einfall. Akust. Zs., 1942, 7, 81—104.  
 8. Л. М. Бреховских. Дифракция волн на неровной поверхности. Ж. эксп. и теор. физ., 1952, 23, 275—304.

Кафедра акустики  
 Московского государственного университета

Поступило в редакцию  
 9 сентября 1959 г.

## ФИКСАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН С ОБРАЗОВАНИЕМ БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ВЕЩЕСТВ

А. В. Сокольская, И. Е. Эльгинер

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано, что под действием ультразвуковых волн в воде, насыщенной водородом и азотом, синтезируется аммиак, а в присутствии водорода, азота и окиси углерода или метана — синильная кислота и формальдегид. Иными словами, в воде, в отсутствие кислорода, фиксируется молекулярный азот с образованием продуктов, способных к дальнейшему синтезу важных в биологическом отношении веществ.

Таблица 1

Количество образовавшегося азотсодержащего органического соединения — оксима в результате фиксации молекулярного азота алифатическими кислотами в поле ультразвуковых волн

Озвучиваемое вещество	Концентрация озвучиваемого вещества, %	Количество образовавшегося оксима * в $\gamma$ ( $\gamma = 10^6$ э) на 1 мл раствора при озвучивании в присутствии	
		воздуха	азота
Лимонная кислота ( $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ )	1,0	0,2	1,6
Яблочная кислота ( $\text{COOH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ )	1,0	0,1	2,8
Фумаровая кислота ( $\text{COOH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ )	0,4	0,5	2,7
Янтарная кислота ( $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ )	1,0	0,6	3,0
$\alpha$ -кетоглутаровая кислота ( $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{COOH}$ )	1,0	0	0
Вода дистиллированная	—	0	0
Серная кислота	0,01N	0	0

\* В пересчете на  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

И действительно, как показали наши исследования, активированный или восстановленный ультразвуком азот фиксируется рядом органических соединений с образованием веществ, играющих значительную роль в жизнедеятельности животных и растительных клеток. Мы имеем в виду возможность образования аминокислот, входящих в состав белковых частиц.

В нашей работе мы пользовались водными растворами органических кислот, насыщенных азотом или смесью азота с кислородом, аргоном или гелием. Используемые газы (азот, аргон или гелий) очищались от присутствия кислорода пропусканием через несколько поглотительных сосудов со щелочным раствором пирогаллола. Исследуемые водные растворы (10 мл) в герметически закрытых сосудах подвергались озвучиванию при частоте ультразвука 560 кгц, интенсивности  $12 \text{ вт/см}^2$  и температуре озвучиваемой среды 25—30°.

Оказалось, что после двухчасового озвучивания насыщенного молекулярным азотом водного раствора лимонной, янтарной, фумаровой и других алифатических кислот в нем появляются соответствующие оксимы — R : NOH (R — остаток присутствующей органической кислоты).

Для обнаружения оксимов нами был применен метод, позволяющий определить количество нитрита, образующегося в результате отщепления от исследуемой органической молекулы гидроксиламина с последующим его окислением до окислов азота.

Как видно из табл. 1, фиксация азота органическими кислотами с образованием оксимов наиболее выражена при озвучивании двухосновных органических кислот (янтарная, яблочная и фумаровая кислоты).

Интересно, что в присутствии воздуха значительно угнетается процесс фиксации азота двухосновными кислотами. Так, в присутствии воздуха (кислород) янтарная кислота фиксирует азот в 5 раз меньше, чем в присутствии одного лишь азота. Яблочная кислота почти не связывает азота в воздушной среде, а в среде чистого азота она фиксирует его больше чем в 20 раз.

О том, что в присутствии молекулярного кислорода угнетается процесс фиксации азота алифатическими кислотами, свидетельствуют данные, представленные в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Количество образовавшегося оксима янтарной кислоты, озвученной в присутствии различных газов (продолжительность озвучивания—2 часа)

Исследуемый раствор	Количество образовавшегося оксима в $\gamma$ ( $\gamma = 10^{-6}$ г) на 1 мл * раствора янтарной кислоты, озвученного в присутствии				
	азота	азота и аргона	азота и гелия	азота и кислорода	воздуха
1% водный раствор янтарной кислоты	3,3	2,5	1,9	0	0,6
— » —	3,0	2,4	1,9	0	0,3

\* В пересчете на  $N_2O_3$ .

Как видно из этой таблицы, наибольшее количество оксима янтарной кислоты было получено при озвучивании раствора в присутствии одного лишь азота; несколько меньшие количества обнаружены в смеси азота с аргоном или гелием. Фиксация азота янтарной кислотой вовсе прекращается, если озвучивание исследуемого раствора производится в смеси азота и кислорода.

Далее оказалось, что при более продолжительном озвучивании (8—10 час) исследуемого водного раствора (янтарной кислоты в присутствии азота) в нем появляется вероятно ряд аминокислот. Это было выявлено следующим путем.

По окончании озвучивания раствор для отгона летучих аминов и органических кислот выпаривался под вакуумом. Полученный концентрат подвергался хроматографированию на бумаге. В качестве растворителя для хроматографирования была применена смесь, состоящая из бутанола, уксусной кислоты и воды (4 : 1 : 5). Проявление хроматограмм производилось при помощи 0,02% раствора нингидрина в ацетоне.

На полученной таким путем восходящей хроматограмме мы неизменно обнаруживали несколько пятен. Пятна эти имели характерный для аминокислот розово-красный цвет. Идентификация пятен показала, что они принадлежат аспарагиновой кислоте, аланину и некоторым другим аминокислотам. Схематически можно представить себе следующие этапы реакций:



Таким образом, фиксация молекулярного азота органическими соединениями с образованием аминокислот осуществляется почти при комнатной температуре и без участия биокатализаторов (ферментов), если водные растворы этих соединений подвергаются действию ультразвуковых волн в присутствии газообразного азота. Этим открываются новые возможности в области ультразвуковой химии и биохимии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сокольская, И. Е. Эльпинер. О синтезе аммиака и цианистых соединений в поле ультразвуковых волн. Акуст. ж., 1957, 3, 3, 293—294.
2. И. Е. Эльпинер, А. В. Сокольская. О синтезе веществ в насыщенной газами восстановительной атмосфере воде под действием ультразвуковых волн. Докл. АН СССР, 1958, 119, 6, 1180—1182.

Институт биофизики АН СССР  
Москва

Поступило в редакцию  
3 марта 1960 г.