

Аналіз препаратів зрізів підшлункових залоз усіх піддослідних собак показав, що найбільш різкі реактивні зміни нервових структур виявлені в досліді на собаці Шустрому. Тут поряд з високою аргентофілією та гіпертрофією переважної кількості нервових волокон спостерігалась вакуолізація та часткова фрагментація як нервових волокон, так і термінальних рецепторних структур (рис. 5).

У всіх останніх випадках з хронічним подразненням внутрішніх органів виявлені картини незначних реактивних змін. Водночас із високою аргентофілією та гіпертрофією нервових волокон, рецепторних апаратів та синаптичних закінчень на клітинах вегетативних гангліїв, як у паренхімі, так і в капсулі підшлункових залоз спостерігались нервові волокна з колбами росту.

Результати нейрогістологічного дослідження показують, що в умовах хронічної дії подразників внутрішніх органів нервові апарати зазначених ендокринних залоз зазнають реактивних змін. Найбільш різкі реактивні зміни спостерігаються в нервових структурах надниркових залоз, що свідчить про їх найвиразніші адаптаційні процеси та реактивні властивості периферичної нервової системи.

Література

1. Агарков Г. Б.— Нервный аппарат надпочечных желез, М., 1964.
2. Вайль С. С.— Вегетативная нервная система и местные поражения ткани. Биомедгиз. 1935.
3. Гращенко Н. И.— Гипоталамус, его роль в физиологии и патологии. М., Наука, 1964.
4. Загер О.— Межоточный мозг, Изд. Акад. Румын. Народ. Респ., 1962.
5. Загоровский Е. П.— В кн.: Актуальные вопросы неврологии и психиатрии. К., 1964, 150.
6. Коблов Г. А.— Вопросы морфологии, 1953, 2.
7. Комисаренко В. П.— Фізіол. журн. АН УРСР, 1959, 3.
8. Лапинский М. Н.— Клинические и диагностические особенности идиопатической и симптоматической невралгии лица. Изд. «Практическая медицина», К., 1911.
9. Ляриш Р.— Основы физиологической хирургии. М., 1961.
10. Маньковский Б. Н., Слонимская В. Н.— В кн.: Вопросы клинической невропатологии и психиатрии. К., 1956.
11. Маркелов Г. И.— Заболевания вегетативной системы. Госмедиздат УССР, К., 1948.
12. Павлов И. П.— (1898) Полн. собр. соч. Изд. 2. М.—Л., 1961, 2.
13. Петров-Маслаков М. А.— О нейрогенных дистрофиях женских половых органов. Медгиз. Ленинградское отделение, 1952.
14. Botar J.— Rev. anat., pathol. et oncol., 1959, 2.
15. Mason J. W.— J. Clin. Endocrinol., 1956, 16, 7, 914.
16. Sawyer C. H., Markel J., Everett J., W.— Amer. J. Physiol., 1951, 166, 223.
17. Shellen M. C. M.— Fertility and Sterility, 1960, 1, 4, 590.

Надійшла до редакції
11.XI 1965 р.

Кінетичні дослідження методом ЕПР нагромадження парамагнітних часток в процесі поліконденсації вуглеводів

В. А. Кузьменко

Сектор біофізики Інституту фізіології ім. О. О. Богомольця АН УРСР

Процес поліконденсації вуглеводів, каталізований іонами водню, супроводжується утворенням парамагнітних продуктів, які становлять розвинену сітку спряжених зв'язків [3, 6]. У наших раніше проведених дослідженнях [3] було показано, що найбільший парамагнетизм властивий поліконденсованим пентозам та нуклеозидам пуринових основ. У цих продуктах інтенсивність сигналу ЕПР досягає $\sim 10^{19}$ неспарених електронів на грам речовини. Нами [4] методом ІЧС було встановлено, що в нуклеозидах пуринових основ у процесі поліконденсації відщеплюється рибоза, і дальший процес пов'язаний саме з цією компонентою.

В цій статті наведені кінетичні дані утворення парамагнітних речовин у процесі поліконденсації деяких вуглеводів.

Методика досліджень

Нагромадження парамагнітних часток у процесі поліконденсації вуглеводів досліджували на установці РЕ1301. Кінетичні дослідження провадили при кімнатній температурі, а також при підвищених температурах: 30, 40, 50, 60 і 70°С.

Процес поліконденсації при підвищених температурах здійснювався безпосередньо в резонаторі установки ЕПР. Це давало можливість безперервно стежити за нагромадженням парамагнітних часток у процесі.

Для створення підвищеної температури в об'ємному резонаторі установки в резонатор вставляли тефлонову трубку, через яку продувалось повітря. Перш ніж повітря попадало в резонатор, його потік проходив крізь спеціальну піч, в якій температуру потоку доводили до необхідної. Температуру регулювали і стабілізували з допомогою терморегулюючого приладу ЕПВ-2. Датчиком температури служила мідно-константанова термопара, яку вводили всередину резонатора.

Досліджуваний продукт поміщали в ампулу, яку відкачували до вакуума — 10^{-2} мм рт. ст. і запаювали. Після цього ампулу встановлювали в резонатор установки, де обдували потоком підігрітого повітря. Спектри ЕПР записувались через певні проміжки часу. В цілому дослідження процесу нагромадження парамагнітних часток тривало 5—10 год.

Результати досліджень та їх обговорення

Як було показано [6], процес поліконденсації вуглеводів здійснюється в твердій фазі після виділення препарату з розчину з низьким значенням рН.

Ми виявляли залежність нагромадження парамагнітних часток у процесі поліконденсації від рН середовища, з якого виділялись препарати в тверду фазу, при різних температурах, а також визначали деякі кінетичні параметри в процесі поліконденсації різних вуглеводів та нуклеозидів.

Як було вже нами раніше відзначено [3], процес утворення парамагнітних продуктів починається з $\text{pH} \approx 2,2$. З розчинів з рН вище цього значення вуглеводи взагалі не висаджувались у тверду фазу і, напевно, не протонізувались (виділення вуглеводів у тверду фазу в наших дослідженнях проводилось повільним випаровуванням розчинника з розчину вуглеводів під вакуумом при температурі розчину близько 0°С). Оскільки нам не вдалося виділити протонізовані препарати вуглеводів з розчинів з рН вище 2,2, ми зробили спробу встановити залежність швидкості процесу від рН нижче цього значення. Однак, установити будь-яку залежність нагромадження парамагнітних часток від рН із значеннями нижче 2,2 нам не вдалося, тобто процес поліконденсації при певній фіксованій температурі не залежить від ступеня кислотності середовища, з якого був виділений препарат. Ця особливість виявляється для всіх досліджених вуглеводів і рибозидів. Утворення парамагнітних продуктів відбувається, починаючи з достатньо вузької ділянки значень $\text{pH}: 2,2 \pm 0,2$, тобто вище цього значення рН парамагнітні продукти не утворюються, нижче цього значення — парамагнітні продукти утворюються, але вже незалежно від рН середовища, з якого препарати виділялись у тверду фазу.

Причина цього явища може полягати, напевно, в тому, що з розчину вуглеводів у воді при нейтральному (або незначно кислому) значенні рН молекули води випаровуються до певного співвідношення води і сахару. Після цього випаровування води утруднене, напевно, завдяки утворенню міцних водневих зв'язків між молекулами води і сахару. Молекули сахару, зшиваючись одна з одною з допомогою водневих зв'язків молекул води, утворюють деяку полімерну систему, мономерними одиницями якої є молекули води і сахару: $\cdots \text{R}-\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{R}-\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{R}-\text{OH} \cdots$ (1). Додавання до такої системи кислоти веде до того, що протони, займаючи неподілені пари кисню молекул води або сахару, сприяють розриву водневих зв'язків. Однак, тільки при певному критичному значенні концентрації водневих іонів, що відповідає певному співвідношенню іонів гідроксонію H_3O^+ і молекул сахару, стає можливим випаровування молекул води і виділення кристалів сахару у тверду фазу. Цей процес свідчить про кооперативний характер взаємодії різних мономерних ланок полімерної системи (1). Аналогічні явища спостерігались в ряді праць при дослідженні конформаційних переходів полімерів і мономерів. Так, наприклад, у розчині дезоксирибонуклеїнової кислоти [5] при температурі 20°С зміщення рН від нейтрального значення в кислоту ділянку не супроводжується зміною конформації до $\text{pH} = 3$. Конформаційна зміна біополімера здійснюється у вузькому інтервалі $\text{pH}: 3,0-2,0$. Різкість структурного переходу вказує на кооперативний характер взаємодії ланок полімера [5, 7]. Явище подібного роду відоме і для білків [1].

Після встановлення впливу рН на процес нагромадження парамагнітних часток, ми провели дослідження кінетичних кривих для різних вуглеводів при різних температурах.

Енергію активації будь-якого процесу легко визначити, якщо відома константа швидкості реакції при кількох температурах, а для визначення константи швидкості

необхідно перш за все знати порядок реакції. Однак, в наших дослідженнях, пов'язаних з процесом у твердій фазі, не вдалося встановити залежності швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин і тим самим визначити порядок реакції. Тому в наших розрахунках нам довелося використати метод обчислення енергії активації безпосередньо із значень швидкості реакції при різних температурах.

Оброблені результати наших досліджень представлені на рис. 1, на якому наведені характерні кінетичні криві нагромадження парамагнітних часток при різних температурах в процесі поліконденсації вуглеводів, а також на рис. 2, на якому наведені кінетичні криві процесу поліконденсації різних альдосахарів при одній фіксованій температурі. Обчислені дані цих кінетичних кривих зведені в таблицю, в якій наведені енергії активації, а також початкові та максимальні швидкості нагромадження парамагнітних часток у процесі поліконденсації різних вуглеводів. До таблиці не увійшло багато досліджених вуглеводів, оскільки процес поліконденсації в них здійснюється настільки повільно, що нам не вдалося одержати придатних для обробки кінетичних кривих.

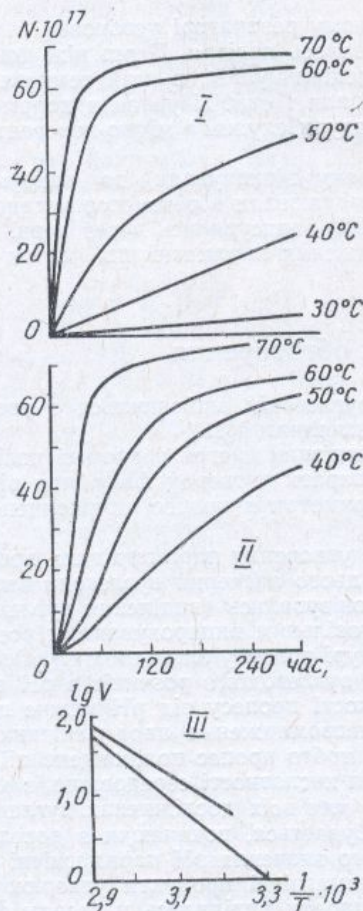


Рис. 1. Кінетичні криві нагромадження парамагнітних часток при різних температурах у процесі поліконденсації аденозину (I) і рибози (II). III — залежність $\lg V$ від $\frac{1}{T}$: аденозин (нижня), рибоза (верхня).

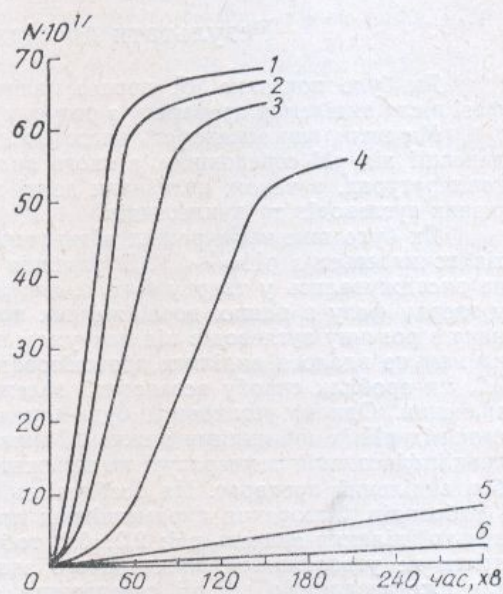


Рис. 2. Порівняльні кінетичні криві нагромадження парамагнітних часток у процесі поліконденсації альдосахарів, проведеної при 70°C. 1 — рибоза, 2 — ліксоза, 3 — ксилоза, 4 — арабіноза (пентози); 5 — талолаза, 6 — манноза (гексози).

Як видно з наведених рисунків та таблиці, пентози поліконденсуються значно швидше, ніж гексози. Швидкий перебіг процесу поліконденсації з утворенням поліспряжених систем в пентозах та повільний — у гексозах можна, напевно, пояснити так.

Проведені нами дослідження з різними альдегідами (гліцериновий альдегід, формальдегід та ін.), а також з різними багатоатомними спиртами (етиленгліколь, гліцерин, полівініловий спирт та ін.) дали негативний результат, тобто — за жодних умов (йдеться про умови, за яких досліджували сахара) нам не вдалося одержати поліспряжених продуктів, аналогічних продуктам із сахарів. Таким чином, досліджуваний нами процес, напевно, є специфічним для сахарів, у яких є як альдегідна, так і гідроксильні групи. За загальноприйнятими уявленнями [2], моносахариди в кристалічному стані існують у циклічній формі і є стійкими сполуками. При розчиненні у воді та в інших будь-яких придатних розчинниках настає таутомерне перетворення, яке приводить до утворення рівноважної суміші декількох форм моносахаридів. Так, наприклад, у гексозах кожний моносахарид може існувати у вигляді однієї альдегідної форми, двох аномерних піранозних форм та двох фуранозних форм. Часто в розчинах альдогексоз знаходяться лише аномери піранозних форм у рівновазі з альдегідною фор-

Нагромадження парамагнітних часток
у процесі поліконденсації

Назви угледовів	Початкова швидкість при 70° С, V_0 спін/хв	Максимальна швидкість при 70° С, V_{max} спін/хв	Ефективна енергія активації, E ккал/моль
I Рибозиди			
1. Аденозин	$2,7 \cdot 10^{17}$	$2,7 \cdot 10^{17}$	~ 20
2. Гуанозин	$4,6 \cdot 10^{17}$	$4,6 \cdot 10^{17}$	~ 20
II Пентози			
1. Рибоза	$0,8 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{17}$	~ 15
2. Ліксоза	$0,2 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{17}$	
3. Ксилоза	$0,16 \cdot 10^{17}$	$0,8 \cdot 10^{17}$	
4. Арабіноза	$0,87 \cdot 10^{16}$	$0,5 \cdot 10^{17}$	
III Гексози			
1. Талоза	$0,33 \cdot 10^{16}$	$0,33 \cdot 10^{16}$	
2. Маноза	$0,83 \cdot 10^{15}$	$0,83 \cdot 10^{15}$	

мою, і є дані [2], що вказують на те, що переважна більшість гексоз у розчині має піранозну форму. Пентози ж в основному мають фуранозну структуру. Щодо відкритих альдегідних форм, то вони присутні в розчинах в дуже малих кількостях і у вільному індивідуальному стані до цього часу не були виділені.

Виходячи з викладеного і порівнюючи перебіг процесу поліконденсації в пентозах і гексозах, можна припустити, що для здійснення процесу поліконденсації сахарів необхідна фуранозна форма циклу. Оскільки у гексоз вона не є переважною, то й процес поліконденсації гексоз протікає значно гірше.

Література

1. Бреслер С. Е.— Введение в молекулярную биологию, Изд. АН СССР, М., 1963.
2. Кочетков Н. К., Торгов И. В., Ботвинник М. М.— Химия природных соединений, Изд. АН СССР, М., 1961.
3. Кузьменко В. А.— Фізіол. журн. АН УРСР, 1965, XI, 4, 543; Научно-технич. конф., посвящ. 70-летию изобретения радио А. С. Поповым, Тезисы док., К., 1965.
4. Кузьменко В. А., Сухоруков Б. И.— Фізіол. журн. АН УРСР, 1966, XII, 4, 537.
5. Сухоруков Б. И.— Диссертация, ИХФ АН СССР, 1964.
6. Сухоруков Б. И., Кузьменко В. А., Блюменфельд Л. А.— В сб.: Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, М., 1964, 145.
7. Сухоруков Б. И., Мошковский Ю. Ш. и др.— Биофизика, 1963, VIII, 294.

Надійшла до редакції
31.XII 1966 р.