

УДК 577.175.122+546.723:541.49

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИНДОЛИЛ-3-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ЖЕЛЕЗОМ(III)

А. А. Камнев*, Ю. Д. Перфильев

(кафедра радиохимии)

Методом ЯГР-спектроскопии показано, что взаимодействие индолил-3-уксусной кислоты (ИУК) с Fe(III) в нитратсодержащих водных растворах в аэробных условиях сопровождается его постепенным восстановлением. Более медленное восстановление Fe(III) обнаружено также в присутствии метаболических предшественников ИУК – антралиловой кислоты и L-триптофана. Обсуждается возможность восстановительной солибилизации ими, и в первую очередь ИУК, почвенного железа(III) как альтернатива выделению сидерофоров, хелатирующих Fe(III), что повышает его биодоступность. Обнаружено полное обратное окисление Fe(II) при высушивании его раствора с ИУК на воздухе. Отмечено, что подобный циклический редокс-процесс может способствовать окислительной деградации ИУК в аэробных условиях при повышенном содержании Fe(III) в среде и переменной влажности. С другой стороны, секреция ИУК микроорганизмами может приводить к восстановительной солибилизации малорастворимого почвенного железа(III), увеличивая его биодоступность по механизму, отличному от действия сидерофоров, что для достаточно распространенных кислых почв (в частности, при pH 4–5) имеет экологическое значение. На основании параметров спектров ЯГР железосодержащих растворов и твердых фаз и данных ИК фурье-спектроскопии, полученных для ИУК и продуктов ее взаимодействия с ионами железа, а также литературных данных обсуждается участие функциональных групп, характер взаимодействия и координационная структура образующихся комплексов.

Индолил-3-уксусная кислота (ИУК) является фитогормоном ряда ауксинов, регулирующим рост и развитие растений [1, 2]. Биосинтез ИУК осуществляется как высшими растениями, так и многими микроорганизмами; особенно широко эта способность распространена среди почвенных и ассоциированных с растениями бактерий [3, 4]. Известно несколько различных возможных путей биосинтеза ИУК, при этом общепринятым основным метаболическим предшественником является L-триптофан [2–4].

Роль биосинтеза ИУК микроорганизмами, осуществляемого в значительно больших количествах, чем у растений (в том числе и в отсутствие последних), не вполне ясна [3] и, вероятно, достаточно многообразна [5]: наряду с положительным влиянием ИУК на развитие растений можно отметить и ее участие в фитопатогенезе, вызываемом некоторыми бактериями и грибами [3–5].

Метаболизм ИУК в тканях высших растений, помимо образования ее связанных форм (конъюгатов) с аминокислотами, пептидами и сахарами, в основном включает ее окисление с помощью ферментов – оксидаз или пероксидаз, дающее целый ряд производных [2]. Подобная окислительная деградация ИУК считается основным путем регулирования ее концентрации *in vivo* [6], а также может осуществляться в результате деятельности бактерий (особенно активно – в ризосфере) [7, 8]. Одной из ключе-

вых стадий в кинетическом механизме, предполагающем специфическое взаимодействие пероксидазы с ИУК с образованием тройного комплекса фермент – ИУК – кислород, является восстановление Fe³⁺-формы фермента до соответствующей Fe²⁺-формы с последующим участием кислорода [6].

Отметим, что железо является существенным элементом также для ферментативных превращений антралиловой кислоты (АК) [9, 10] – ключевого интермедиата в биосинтезе L-триптофана. АК может также в определенных случаях [11, 12] выполнять роль сидерофоров – специально синтезируемых при дефиците железа и выделяемых многими микроорганизмами [13, 14] сравнительно низкомолекулярных веществ, которые специфически хелатируют железо(III) с образованием прочных комплексов с константами устойчивости порядка 10²³–10³⁵ [13], повышая его биодоступность (растения либо выделяют аналогичные вещества – фитосидерофоры, либо используют для усвоения железа экзогенные сидерофоры микроорганизмов).

Железо(III) при обычных физиологических значениях pH, если не связано в прочный комплекс, полностью гидролизано, обладая в данной форме исчезающе малой растворимостью (именно поэтому при обычно достаточном содержании Fe в почве его биодоступность может

* Российская Академия наук, Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов, 410015 Саратов, просп. Энтузиастов, 13.

быть чрезвычайно низкой) [13, 14]. Ассимиляция Fe(III) клеткой обязательно включает стадию его восстановления (за исключением создания клеточного резерва Fe(III) в виде магнетита или в составе ферритина), осуществляющегося либо на поверхности мембраны, либо внутри клетки с помощью ферментов (феррисидерофорредуктаз) с использованием физиологических восстановителей [14].

Возможен и принципиально иной механизм повышения биологической доступности Fe(III), заключающийся в его химическом восстановлении до Fe(II) «на месте» [12]. В частности, роль АК, которая выделяется аэробной почвенной бактерией *Rhizobium leguminosarum* GF160 для преодоления дефицита железа [11], заключается, вероятнее всего, в проявлении ее восстановительной способности по отношению к железу(III) (наряду с возможностью его хелатирования) [15, 16].

Выделение ИУК почвенными микроорганизмами [3, 4] ввиду ее достаточно высокой химической активности и, в частности, существенной комплексообразующей способности может приводить к ее химическим превращениям с участием ионов металлов. В настоящей работе обсуждаются физико-химические и экологические аспекты взаимодействия железа(III) с ИУК в водных нитратсодержащих растворах в аэробных условиях. В качестве методов исследования использованы ЯГР (для железосодержащих растворов и твердых фаз) и ИК фурье-спектроскопия (твердые образцы).

Экспериментальная часть

Подготовка образцов. Препараты Fe(III) готовили растворением металлического обогащенного железа (95,6% ^{57}Fe); Центр радионуклидной диагностики при РФФИ) в 10%-м избытке 50%-й азотной кислоты («ч.д.а.») при нагревании на воздухе с последующим подсушиванием раствора до начала кристаллизации соли (отсутствие в ней Fe(II) подтверждено специальными измерениями). Спектры ЯГР измеряли в замороженных ($T = 80\text{ K}$) водных $^{57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -содержащих растворах индолил-3-уксусной кислоты (ИУК; «Eastman Kodak», США) концентрации до 0,03М (мольное соотношение Fe:ИУК = 1:3; pH 4,5), а также, для сравнения, в аналогичных растворах L-триптофана (ТР; «Sigma», США) и антралиловой кислоты (АК; «Sigma»).

Получение и обработка мессбауэровских спектров. Растворы после добавления $^{57}\text{Fe}(\text{III})$ выдерживали в течение определенного промежутка времени, после чего быстро замораживали по капельным введением в кювету, охлаждаемую жидким азотом, и помещали в держатель ЯГР-спектрометра электродинамического типа, работающего в равноускоренном режиме (*Ranger MS-700*, США), в криостате специальной конструкции, заполненном жидким азотом. Аналогичным образом размещались и твердые образцы. Конструкция криостата обеспечивала прохождение гамма-излучения (источник – ^{57}Co в матрице из родия при комнатной температуре) через образец и позволяла регистрировать спектр с помощью многоканального анализатора на основе персонального компьютера. Калибровку спектрометра проводили по $\alpha\text{-Fe}$ при комнатной температуре. Стандартная компьютерная обработка

включала аппроксимацию экспериментальных данных расчетной кривой, представляющей собой суперпозицию лоренцианов, методом наименьших квадратов с расчетом изомерного сдвига (ИС, относительно $\alpha\text{-Fe}$), квадрупольного расщепления (КР), ширины линий на половине интенсивности, а также интегральной и парциальных интенсивностей (общей площади спектра и площадей соответствующих лоренцевских составляющих) для количественной оценки вклада спектральных компонент.

ИК фурье-спектроскопия. ИК-спектры (твердые образцы) записывали в режиме пропускания в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с помощью ИК-фурье-спектрофотометра (*Perkin-Elmer*; Англия; модель 2000). Высушенные под вакуумом (0,1–0,05 мм рт. ст.) для удаления адсорбированной влаги образцы прессовали в виде дисков со спектрально чистым KBr («Merck», ФРГ). Спектры получали при 40–60 разертках с разрешением не хуже 4 см^{-1} . Компьютерную обработку спектров проводили с помощью стандартного программного обеспечения, поставляемого вместе со спектрофотометром. За исключением специально оговоренных случаев, все измерения проводили при комнатной температуре ($295 \pm 3\text{ K}$).

Результаты и их обсуждение

При изучении растворов, содержащих ЯГР-активные нуклиды (наиболее распространенным является стабильный изотоп ^{57}Fe , использованный в настоящей работе), после их быстрого замораживания структура образующейся фазы в основном сохраняет структуру исходного раствора [17]. При этом, очевидно, практически прекра-

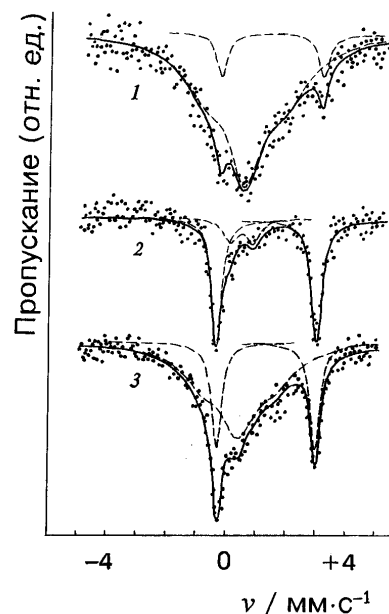


Рис. 1. Мессбауэровские спектры Fe(III)-содержащих нитратных водных растворов L-триптофана (1), антралиловой (2) и индолил-3-уксусной (3) кислот, замороженных через 2,5 (1), 26 (2) и 0,4 ч (3) после введения Fe(III) (см. также табл. 1, образцы 8, 5 и 1 соответственно); $T = 80\text{ K}$. Пунктиром обозначены спектральные компоненты, полученные разложением с помощью стандартного программного обеспечения, составляющие суммарный спектр (сплошные линии), аппроксимирующий экспериментальные данные (точки)

Т а б л и ц а 1

Мессбауэровские параметры^а, рассчитанные для спектров замороженных ⁵⁷Fe(NO₃)₃-содержащих водных растворов ИУК, АК и ТР, а также для соответствующих твердых фаз (T = 80 K)

Образец (дублет)	Компоненты	Фаза	Время, ^б ч	ИС, ^в мм/с	КР, ^г мм/с	S _{rs} , ^д %
1	ИУК, Fe ^{II}	Раствор	0,4	1,39(2)	3,30(5)	28,0
2	ИУК, Fe ^{II}	Раствор	51	1,37(1)	3,31(1)	97,3
3	ИУК, Fe ^{III}	Тв. фаза ^е	–	0,48(1)	0,70(1)	100
4(1)	АК, Fe ^{II}	Суспензия	0,2	1,61(3)	2,64(6)	3,2
4(2)	АК, Fe ^{II}	Суспензия	0,2	1,36(3)	3,36(6)	5,3
4(3)	АК, Fe ^{III}	Суспензия	0,2	0,51(1)	0,71(1)	91,5
5	АК, Fe ^{II}	Раствор	26	1,36(2)	3,36(4)	80,9
6 ^ж	АК, Fe ^{II}	Тв. фаза	–	1,28(5)	2,68(5)	–
7 ^ж	АК, Fe ^{III}	Тв. фаза	–	0,47(5)	0,64(8)	–
8	ТР, Fe ^{II}	Раствор	2,5	1,37(2)	3,27(4)	9,1
9 ^з	ТР, Fe ^{III}	Тв. фаза	–	0,53(5)	0,70(5)	–

Примечания. ^а Доверительные интервалы для последней значащей цифры указаны в скобках; ^б время с момента добавления Fe^{III} к раствору исследуемой кислоты до его замораживания; ^в изомерный сдвиг (относительно α-Fe); ^г квадрупольное расщепление; ^д доля площади соответствующей спектральной компоненты (% от общей площади спектра), характеризующая относительное содержание указанной формы железа (в предположении об одинаковой вероятности эффекта Мессбауэра для всех форм); ^е образец 2 после высушивания на воздухе в течение 1 сут при T=295±3 K; ^ж по данным [19]; ^з по данным [20].

щаются какие-либо химические процессы, протекавшие в растворе, что позволяет следить за состоянием продуктов реакции в нужные моменты времени, соответствующие моменту замораживания.

Добавление Fe(III) к раствору ИУК в данных условиях уже через 5–10 мин приводило к появлению в спектрах ЯГР, измеренных при T = 80 K, заметных спектральных компонент, характерных для Fe(II) (данные не показаны). С увеличением времени хранения реакционных смесей до момента замораживания доля Fe(II) быстро увеличивалась (табл. 1, образец 1) и со временем становилась доминирующей (табл. 1, образец 2). Аналогичные изменения наблюдались и в растворах АК и ТР после добавления Fe(III) (см. табл. 1).

Типичные спектры ЯГР для изученных нитратных железосодержащих растворов ИУК, а также ТР и АК приведены на рис. 1. Спектральные компоненты, соответствующие Fe(II) в высокоспиновом состоянии, представлены дублетами (пунктир) со значительными величинами квадрупольного расщепления (см. также табл. 1); средняя часть спектров (рис. 1, спектры 1 и 3) представлена релаксационной составляющей (также показана пунктиром), характеризующей ионы Fe(III) в высокоспиновом состоянии [17–19]. Появление и накопление Fe(II), отсутствовавшего в исходных смесях, указывает на восстановление Fe(III) в растворе исследуемыми кислотами.

Следует отметить, что ввиду малой растворимости комплексов введение Fe(III) в растворы изученных кислот приводило к образованию осадков, тогда как по простейшим определенному времени Fe(II) обнаруживалось в растворе после фильтрации (см. табл. 1). Эти наблюдения указывают на принципиальную возможность увеличения биодоступности Fe(III) путем его химического восстанов-

ления и солюбилизации в присутствии ИУК, а также АК [11, 16] и, несколько медленнее, в присутствии ТР, в отличие от сидерофоров, хелатирующих и растворяющих непосредственно Fe(III) [13, 14]. Аналогичное, хотя и менее выраженное частичное восстановление Fe(III) до Fe(II) было отмечено при синтезе путем осаждения и экстракции (с использованием неводных растворителей) комплексов Fe(III) с триптофаном (а также лизином, в отличие от ряда других аминокислот) по спектрам ЯГР в работе [20].

Восстановление Fe(III) ИУК в данных условиях протекает быстрее, в частности за 25 мин было восстановлено ~30% Fe(III) (рис. 1, спектр 3), а через 2 сут в растворе присутствовало практически только Fe(II) (рис. 2, спектр 1; табл. 1, образцы 1 и 2 соответственно).

Интересно отметить, что высушивание этого раствора на воздухе в течение суток до получения кристаллов привело к полному обратному окислению железа, что подтверждается спектром ЯГР полученного образца, состоящим из симметричного дублета с параметрами, соответствующими Fe(III) (см. рис. 2, спектр 2; табл. 1, образец 3).

Сравнение параметров этого спектра (изомерного сдвига (ИС) и квадрупольного расщепления (КР), характеризующих соответственно плотность s-электронов на ядре Fe и степень асимметрии его координационного окружения, определяющую градиент электрического поля на ядре [17–20]) с данными для комплексов Fe(III) с некоторыми аминокислотами и другими лигандами, имеющими как N-, так и O-донорные атомы [20–22], указывает на их близкое соответствие.

Отметим, что карбоксилатные комплексы Fe(III) с односторонним кислородным окружением центрального иона (например, оксалатные, формиатные, сукцинатные, тарт-

ратные [23]) имеют существенно отличающиеся параметры. В частности, значения КР для них не превышают 0,3 мм/с [23], что, очевидно, соответствует более высокой симметрии координационного окружения, чем в случае различных донорных атомов в лигандах. Таким образом, можно полагать, что Fe(III) в комплексе с ИУК координировано как атомом кислорода карбоксильной группы, так и индольным атомом азота. Аналогичную координацию можно допустить и в случае железа(II), которое к тому же более склонно к образованию комплексов с азотсодержащими лигандами, чем железо(III) [19].

Для сравнения отметим, что по данным [24], состав осадков антранилатных комплексов Fe(II) и Fe(III) отвечает

Т а б л и ц а 2

Основные полосы поглощения (см⁻¹)^a в ИК-спектрах ИУК (рис. 3, б) и продукта окисления Fe(II)-содержащего раствора ИУК при высушивании на воздухе (рис. 3, а и табл. 1, образец 3)

Характеристические частоты		Отнесение колебаний
Рис. 3, б (ИУК)	Рис. 3, а	
3390(о.с.)	3389(с.)	Валент. N–H (пиррольный цикл)
3200–3000(сл.)	то же	Валент. C–H (бенз. цикл и =C–H)
2950–2800(сл.)	то же	Валент. симм. и асимм. CH ₂
2750–2500(сл.)	то же	Валент. O–H (карбоксил)
–	1793(ср.)	?
1703(о.с.)	1702(с.)	Валент. C=O (карбоксил)
1622(сл.)	1618(сл.)	Валент. плоскостн. C–C (бенз. цикл) ^б
–	1526(ср.)	Валент. асимм. COO ⁻
1491(сл.)	–	Деформ. N–H (пиррольный цикл)
1457(с.)	1460(ср.)	Деформ. плоскостн. C–C (бенз. цикл)
1424(с.)	1424(о.сл.)	Валент. C–O (карбоксил)
1409(с.)	1408(о.сл.)	Деформ. CH ₂ (в –CH ₂ –COOH)
–	1385(ср.)	Валент. асимм. NO ₃ ⁻ (узкая полоса)
1250(с.)	1250(сл.)	Триплет комбинированных колебаний карбоксильной группы (валент. C–O и плоскостн. деформ. O–H)
1224(с.)	1223(ср.)	
1210(с.)	1207(ср.)	
932(с.)	931(сл.)	Деформ. внеплоск. O–H (карбоксил)
–	832(сл.)	Деформ. внеплоскостн. NO ₃ ⁻
740(о.с.)	741(о.с.)	Деформ. внеплоск. C–H (бенз. цикл)

Примечания. ^a О. с. – очень сильная; с. – сильная; ср. – средней силы; сл. – слабая; о. сл. – очень слабая; прочерк означает полное или практически полное отсутствие соответствующей полосы в спектре. ^б Разрешена в ИК-спектре по соображениям симметрии только для замещенных ароматических циклов.

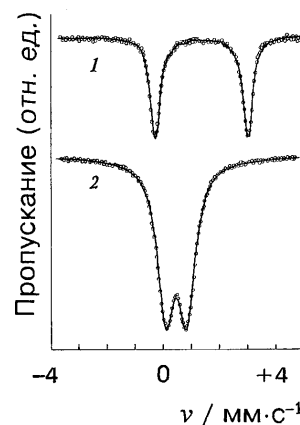


Рис. 2. Мессбауэровские спектры, полученные при $T = 80$ К, для: 1 – железосодержащего нитратного водного раствора индолил-3-уксусной кислоты, замороженного через 2 сут после смешивания реагентов, 2 – кристаллов, полученных после высушивания этого раствора на воздухе при комнатной температуре в течение 1 сут (см. табл. 1, образцы 2 и 3 соответственно)

формулам $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2$ и $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2$. Это, очевидно, соответствует следующим значениям КЧ: 4 (для Fe(II)) и 6 (для Fe(III)). В обоих случаях железо хелатируется как карбоксильным атомом кислорода, так и аминным атомом азота, а в случае Fe(III) – также гидроксидом и молекулой воды.

Для ИУК возможность участия индольного атома азота наряду с карбоксилем в хелатировании железа определяется переменными ориентациями карбоксильной группы, а также в целом боковой цепи относительно индольной плоскости [25]. Есть и другие указания на то, что в координации, например, ТР с Fe(III) с образованием комплекса с переносом заряда также задействовано индольное ядро [26], хотя авторы [20] предполагали, что Fe(III) координируется в случае ТР, помимо карбоксила, только атомом азота аминоксигруппы.

Для выяснения этого вопроса образец, полученный после высушивания на воздухе железосодержащего раствора ИУК в течение суток (табл. 1, образец 3, и рис. 2, спектр 2), был исследован методом ИК-фурье-спектроскопии (рис. 3, а; для сравнения на рис. 3, б приведен спектр исходной ИУК). Ввиду возможной экстрагируемости образовавшегося соединения железа(III) органическими растворителями (аналогично его антранилатному комплексу [24]), образец был исследован без предварительной его обработки для отделения избытка ИУК. В табл. 2 представлены основные полосы поглощения, наличие или отсутствие которых, а также перераспределение относительных интенсивностей в спектрах на рис. 3 было использовано для интерпретации спектра 3, а. Поскольку полученный образец содержал избыток ИУК, все ее основные полосы видны также на рис. 3, а. Тем не менее, перераспределение относительных интенсивностей основных полос свободной ИУК при 3389, 1702 и 931 см⁻¹ (табл. 2), заметно менее интенсивных относительно полосы внеплоскостных колебаний $\gamma(\text{C–H})$ бензольного кольца (около 740 см⁻¹), остающейся практически неизменной для всех превращений, затрагивающих пиррольный цикл

и/или боковую цепь [27] (см. рис. 3, а), указывают на участие части ИУК в связывании железа. В частности, на участие индольного азота в координации, помимо снижения относительной интенсивности колебаний $\nu(\text{N-H})$ при 3390 см^{-1} и исчезновения слабой полосы $\delta(\text{N-H})$ при 1491 см^{-1} (табл. 2, рис. 3), указывает появление широкой полосы около 3300 см^{-1} (рис. 3, а).

На участие карбоксильной группы ИУК в координации железа(III) указывают следующие изменения в спектре на рис. 3, а (табл. 2) по сравнению со спектром ИУК (рис. 3, б):

сглаживание области колебаний $\nu(\text{OH})$ некоординированной карбоксильной группы ($2750\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$);

снижение относительной интенсивности полос $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C-O})$, $\gamma(\text{OH})$ при 1702 , 1424 и 931 см^{-1} соответственно и триплета в области $1207\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$, характерных для группы $-\text{COOH}$ [27];

появление уширенной полосы $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$ при 1526 см^{-1} и усиление поглощения в области соответствующих симметричных колебаний $\nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)$ около $1350\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$.

Косвенно об этом же может свидетельствовать снижение интенсивности полосы $\delta(\text{CH}_2)$ около 1409 см^{-1} при

переходе к железосодержащему образцу, поскольку, как известно [27], интенсивность «ножничных» колебаний группы $-\text{CH}_2-$ резко увеличена при соседстве с группой C=O (некоординированный карбоксил ИУК).

Общее увеличение поглощения в области 3200 , 1600 и $600\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ на рис. 3, а может частично содержать вклад связанной с металлом (координированной) воды (широкие полосы $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{H-O-H})$ и $\delta(\text{OH})$ соответственно), а также колебаний $\nu(\text{Fe-O})$ и $\delta(\text{O-Fe-O})$, наблюдающихся обычно в области $600\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ (вклад колебаний $\nu(\text{Fe-N})$ около 500 см^{-1} , очевидно, мал из-за их существенно более низкой интенсивности) [28]. Интересно отметить, что данные области поглощения связанной воды (и/или координированных с металлом гидроксид-ионов) проявляются даже в ИК-фурье-спектрах высушенных в вакууме образцов целых клеток бактерий [29], выращенных в условиях повышенного накопления ионов металлов [30].

Затруднения вызывает отнесение достаточно интенсивной полосы при 1793 см^{-1} (см. рис. 3, а), частота которой существенно выше обычного диапазона частот для $n(\text{C=O})$ карбоксильной группы [27]. Подобную частоту могут давать пероксидные соединения; однако, хотя 3- и/или 2-замещенные производные индола действительно могут образовывать пероксиды в реакциях с молекулярным кислородом, к тому же достаточно устойчивые в твердой фазе [31], для надежного отнесения этой полосы необходимы дополнительные исследования.

Принципиально возможны и другие пути окисления ИУК в данных условиях; например, фотоокисление двойной связи (в пиррольном кольце) в присутствии кислорода, катализируемое ионами Fe^{3+} [32]. Этим может быть частично вызвано относительное ослабление полосы около 1460 см^{-1} в окисленном образце по сравнению с ИУК (рис. 3 и табл. 2), поскольку для данного вида колебаний ароматического кольца интенсивность резко возрастает при сопряжении с двойной связью (в пиррольном цикле ИУК) [27]. Вообще для индола и его производных более характерно окисление, затрагивающее пиррольный цикл (за исключением ферментативного декарбоксилирования ИУК с помощью пероксидаз); в частности, наиболее «чувствительны» к окислению положения 2 и особенно 3 [31–34]. Изучение образующихся продуктов окисления ИУК представляет дополнительный интерес еще и в связи с тем, что аналогичные вещества (продукты метаболизма ИУК) могут либо сами проявлять значительную фитогормональную активность, либо усиливать действие ауксинов [2].

Восстановление Fe(III) до Fe(II) в растворе ИУК с последующим его обратным окислением при высушивании на воздухе (см. выше) по сути аналогично циклическим процессам, протекающим в водных растворах Fe(III) – адриамицин с определенными структурами хелатов [21] и сопровождающимся восстановлением молекулярного кислорода. Подобный циклический редокс-процесс может в аэробных условиях приводить к окислительной деградации выделяемой микроорганизмами ИУК [3, 4] при повышенном содержании Fe(III) в среде и переменной влажности. В присутствии в почве естественного избытка Fe(III) защитное действие некоторых природных протекто-

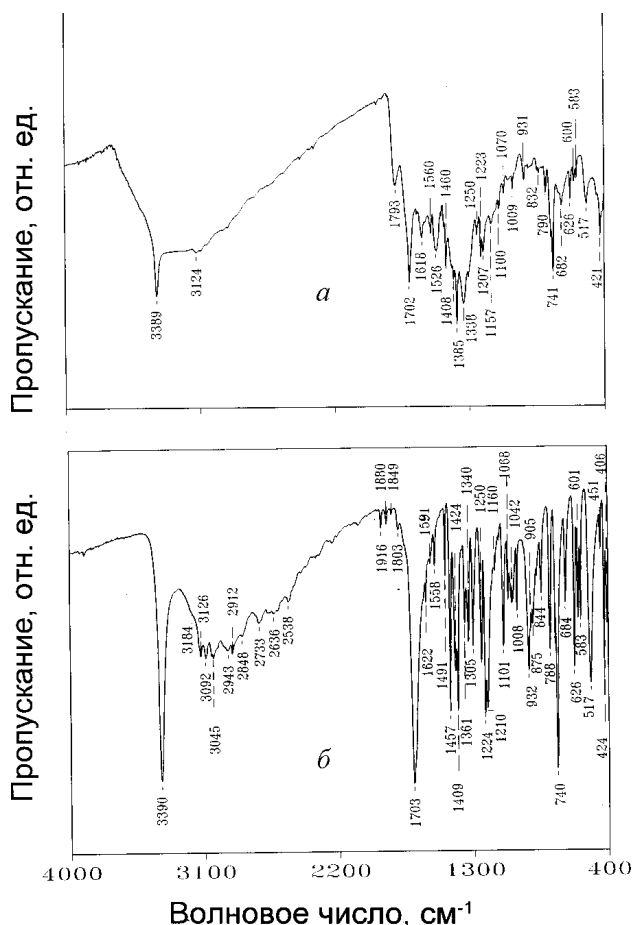


Рис. 3. Инфракрасные фурье-спектры (а) образца, полученного высушиванием на воздухе железосодержащего нитратного водного раствора индолил-3-уксусной кислоты (см. также табл. 1, образец 3, и рис. 2, спектр 2) и (б) исходной кристаллической индолил-3-уксусной кислоты. Высушенные под вакуумом ($0,1 - 0,05 \text{ мм Hg}$) для удаления адсорбированной влаги образцы прессовали в виде дисков со спектрально чистым KBr.

ров ИУК (например, ди- и триоксифенолкарбоновых кислот), которые препятствуют ее окислительной деградации, в частности, под действием пероксидаз (принимают их «удар» на себя) [35], может не срабатывать, тем более что многие из них сами прочно хелатируют Fe(III). Однако секреция ИУК почвенными микроорганизмами может способствовать восстановительной солубилизации малорастворимого Fe(III) по механизму, отличному от действия сидерофоров [21–24], увеличивая его биодоступность. Так, по данным [36], введение ИУК в почву, аналогично инокуляции некоторыми выделяющими ИУК ризобактериями, способствовало усиленному накоплению железа (наряду с некоторыми другими элементами) в корнях растений. Отметим, что в кислых почвах (в час-

тности, с pH 4–5), составляющих более 30% только возделываемых территорий мира [37], многие почвенные ассоциативные бактерии сохраняют высокую активность [38], в связи с чем сделанные выше выводы представляются актуальными с экологической точки зрения.

Авторы признательны проф. В. В. Игнатову (Саратов) за содействие, проф. Э. Кузманну и проф. А. Вертешу (*E. Kuzmann, A. Vertes*; Будапешт, Венгрия), доктору М. Ристич (*M. Ristic*; Загреб, Хорватия) и И. Я. Евтушенко (Саратов) за помощь в подготовке и проведении экспериментов и обсуждения отдельных этапов работы; доктору В. Абламуницу (*V. Ablamunits*, Реховот, Израиль), и А. Б. Камневой (Саратов) за техническую помощь и ценные советы.

Работа выполнена при поддержке INTAS (проект 96-1015) и частично РФФИ (грант 95-03-08295а), а также в соответствии с Программой и Протоколом Соглашения о научном сотрудничестве между Российской и Венгерской Академиями наук на 1996–1998 гг. Экспериментальная работа А.А.Камнева в Университете им. Л.Этвеша (Будапешт) в 1998 г. поддержана стипендией ЮНЕСКО (UNESCO Short-term Fellowship) в области биотехнологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frankenberger W.T., Arshad M.* Phytohormones in Soils. N. Y., 1995.
2. *Marumo S.* // Chemistry of Plant Hormones. Boca Raton, 1986. P. 9.
3. *Costacurta A., Vanderleyden J.* // Crit. Rev. Microbiol. 1995. **21**. P. 1.
4. *Patten C.L., Glick B.R.* // Can. J. Microbiol. 1996. **42**. P. 207.
5. *Кацы Е.И.* // Генетика. 1997. **33**. С. 565.
6. *Gazaryan I.G., Lagrimini L.M., Ashby G.A., Thorneley R.N.F.* // Biochem. J. 1996. **313**. P. 841.
7. *Raczkowska-Blach E., Rozycki H., Strzelczyk E., Pokojaska A.* // Microbiol. Res. 1995. **150**. P. 265.
8. *Jensen J.B., Egsgaard H., Vanonckelen H., Jochimsen B.U.* // J. Bacteriol. 1995. **177**. P. 5762.
9. *McCullough W.G., Piligian J.T., Daniel I.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1957. **79**. P. 628.
10. *Hayaishi O.* // Pharmacol. Rev. 1966. **18**. P. 71.
11. *Rioux C.R., Jordan D.C., Rattray J.B.M.* // Arch. Biochem. Biophys. 1986. **248**. P. 175.
12. *Камнев А.А.* // Докл. РАН. 1998. **359**. С. 691.
13. *Braun V.* // Biol. Chem. 1997. **378**. P. 779.
14. *Sigel A., Sigel H.* (eds.). Metal Ions in Biological Systems. **35**. Iron Transport and Storage in Microorganisms, Plants, and Animals. N.Y., 1998.
15. *Kamnev A.A., Kuzmann E.* // Polyhedron. 1997. **16**. P. 3353.
16. *Kamnev A.A., Kuzmann E., Perfiliev Yu.D., Vanko Gy., Vertes A.* // J. Mol. Struct. 1999. **482/483**. P. 703.
17. Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов/ Под ред. Ю.Д.Перфильева, М., 1998.
18. Химические применения мессбауэровской спектроскопии/ Под ред. В.И.Гольданского, Л.Н.Крижанского, В.В.Храпова, М., 1970.
19. *Vertes A., Korecz L., Burger K.* Mossbauer Spectroscopy (Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Vol. 5). Amsterdam, Elsevier, 1979.
20. *Raydcehn P., Appo H.* // Изв. АН ЭстССР. Физ., мат. 1972. **21**. С. 187.
21. *Zweier J.L., Levy A.* // Magnetic Resonance in Chemistry. 1995. **33**. (Special Issue). P. 114.
22. *Kamnev A.A., Kuzmann E.* // Biochem. Mol. Biol. Int. 1997. **41**. P. 575.
23. *Takashima Y., Tateishi Y.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1965. **38**. P. 1688.
24. *Dinsel D.L., Sweet T.R.* // Anal. Chem. 1963. **35**. P. 2077.
25. *Antolic S., Kojicprodic B., Tomic S., Nigovic B., Magnus V., Cohen J.D.* // Acta Crystallogr. 1996. **52B**. P. 651.
26. *Bernos E., Girardet J.-M., Humbert G., Linden, G.* // Biochim. Biophys. Acta. 1997. **1337**. P. 149.
27. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
28. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966.
29. *Kamnev A.A., Ristic M., Antonyuk L.P., Chernyshev A.V., Ignatov V.V.* // J. Mol. Struct. 1997. **408/409**. P. 201.
30. *Kamnev A.A., Renou-Gonnord M.-F., Antonyuk L.P., Colina M., Chernyshev A.V., Frolov I., Ignatov V.V.* // Biochem. Mol. Biol. Int. 1997. **41**. P. 123.
31. *Witkop B., Patrick J.B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1951. **73**. P. 2196; 2188.
32. *Maaz R., Yam R., Berkovic G., Sagiv J.* // Organic Thin Films and Surfaces: Directions for the Nineties, Vol. 20 / Ulman A. (ed.). San Diego, 1995. P. 41.
33. *Talbi H., Ghanbaja J., Billaud D., Humbert B.* // Polymer. 1997. **38**. P. 2099.
34. *MacDonald S.M., Roscoe S.G.* // Electrochim. Acta. 1997. **42**. P. 1189.
35. *Кефелю В.И.* // Физиол. растений. 1997. **44**. С. 471.
36. *Lippmann B., Leinhos V., Bergmann H.* // Angew. Bot. 1995. **69**. P. 31.
37. *Von Uexkull H.R., Mutert E.* // Plant and Soil. 1995. **171**. P. 1.
38. *Белимов А.А., Кунакова А.М., Груздева Е.В.* // Микробиология. 1998. **67**. С. 561.