

блюдается соответственно при 1640—1630 и 1630—1625 см⁻¹. Широкая интенсивная полоса с максимумом при 3370 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями NH-группы.

В спектрах ПМР, снятых на спектрометре Tesla BS 467 А в растворе ССl₄ с ГМДС в качестве внутреннего стандарта, сигнал винильного протона (см. таблицу) в виде триплета находится в слабом поле. Сигнал протона NH-группы имеет вид уширенного синглета и исчезает после встряхивания образца с тяжелой водой.

Список литературы

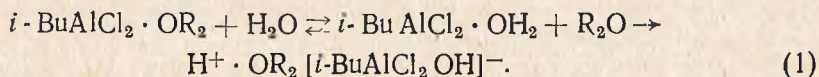
1. Полозов Г. И., Тищенко И. Г.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 3, с. 3.
2. Vaughan W. R., Gripp R. S.—J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 4370.
3. Toda T., Ryu S., Nozoe T.—Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 2028.
4. Sami S. M., Iyengar B. S., Tarnow S. E., Remers W. A., Brodner W. T., Schurig J. E.—J. Med. Chem., 1984, v. 27, p. 701.
5. Pietra F.—Chem. Rev., 1973, v. 73, p. 293.
6. Lewis J. W., Myers P. L., Ormerod J. A.—J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, № 20, p. 2521.

УДК 547.256.2+541.49

В. П. МАРДЫКИН, А. В. ПАВЛОВИЧ,
П. Н. ГАПОНИК, Б. Л. ИРХИН

О ЛЬЮИСОВСКОЙ КИСЛОТНОСТИ ЭФИРАТОВ ИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙДИХЛОРИДА

Из анализа электрофильной активности систем акцептор (кислота Льюиса) — электронодонорная добавка (основание) в превращении олефиновых мономеров следует, что в случае алкилалюминийдихлоридов проявляется дифференцирующий эффект в их действии на доноры [1]. В связи с этим представляет интерес установление льюисовской кислотности в ряду эфиратов изобутилалюминийдихлорида (ЭИБАДХ) общей формулы *i*-BuAlCl₂·OR₂, предложенных для олигомеризации пиперилена [2]. В качестве эфиров исследованы: этиловый (Et₂O), *n*-бутиловый (Bu₂O), *n*-гексилловый (Hex₂O), анизол (MeOPh), дифенилоксид (Ph₂O), 1,4-диоксан (Diox) и тетрагидрофуран (ТГФ). Следует отметить, что дифференцирующий эффект для эфиратов, как и их иницирующая способность, проявляется только в присутствии активного сокатализатора (воды). Образование активного центра в присутствии ЭИБАДХ можно представить схемой:



Для характеристики льюисовской кислотности изобутилалюминийгалогенидов и их комплексов воспользуемся значениями электроотрицательности атома алюминия ϵ_{Al} , для расчета которой было предложено уравнение [3]:

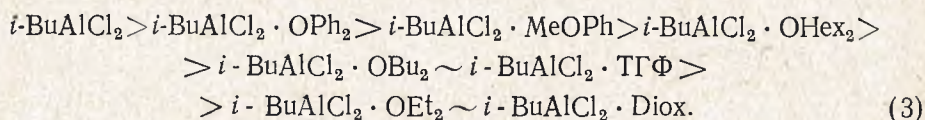
$$\epsilon_{\text{Al}} = 2,08 - 0,73 (\delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}_2}), \quad (2)$$

где $\delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}_2}$ — величина внутреннего химического сдвига протонов радикала акцептора в ПМР спектрах. Значения ϵ_{Al} , полученные по (2), для *i*-BuAlCl₂ и его эфиратов позволяют расположить каталитические комплексы по их льюисовской кислотности в ряд, который не согласуется с общепринятыми представлениями о донорной способности эфиров [4] и с рядом данных тех же эфиратов этилалюминийдихлорида [3]. Однако, если для нахождения ϵ_{Al} использовать величину другого внутреннего химического сдвига — $(\delta_{\text{CH}} - \delta_{\text{CH}_2})$, получается ряд, лишенный отмеченных противоречий:

**Олигомеризация транс-пентадиена-1,3
под действием *i*-BuAlCl₂ и его эфиров**

Катализатор	$[\eta] \cdot 10, \text{ дЛ/г}$	Иодное число, г J ₂ /100 г
<i>i</i> -BuAlCl ₂	1,05	168
<i>i</i> -BuAlCl ₂ · Et ₂ O	0,84	185
<i>i</i> -BuAlCl ₂ · Bu ₂ O	0,89	183
<i>i</i> -BuAlCl ₂ · Hex ₂ O	0,90	179
<i>i</i> -BuAlCl ₂ · MeOPh	0,92	175
<i>i</i> -BuAlCl ₂ · Ph ₂ O	1,04	170
<i>i</i> -BuAlCl ₂ · Diox	0,83	188

Опыты проводили в среде толуола. Концентрации растворителя, мономера и катализатора соответственно: 5,58, 3,96, 0,04 моль/л; [H₂O]/[катализатор] = 1,0.



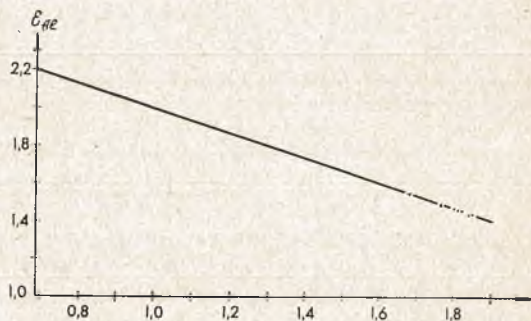
Из графической зависимости $\epsilon_{\text{Al}} - (\delta_{\text{CH}} - \delta_{\text{CH}_2})$ для серии ЭИБАДХ (см. рисунок) получено новое уравнение для расчета электроотрицательности атома алюминия в комплексах:

$$\epsilon_{\text{Al}} = 2,2 - 0,65 [(\delta_{\text{CH}} - \delta_{\text{CH}_2}) - 0,69]. \quad (4)$$

При Al = H (изобутан) внутренний сдвиг $\delta_{\text{CH}} - \delta_{\text{CH}_2}$ равен 0,69, и рассчитанная электроотрицательность соответствует ϵ атома водорода.

Изучение скорости олигомеризации транс-пентадиена-1,3 в присутствии ЭИБАДХ показало, что по активности инициирования эти комплексы располагаются в ряд, идентичный (3). Исключение составляет только тетрагидрофуранат, который оказался неэффективным, так как тетрагидрофуран, возникающий по уравнению (1) и являющийся к тому же катионным мономером, выступает в качестве конкурирующего сомономера по отношению к диеновому мономеру. Кроме того, оказалось, что с увеличением льюисовской кислотности используемого комплекса возрастает молекулярная масса синтезируемого олигомера пиперилена и уменьшается его иодное число (см. таблицу).

Таким образом, при использовании комплексов *i*-BuAlCl₂ с различными эфирами появляется возможность регулирования скорости полимеризации и свойств получаемого продукта, что находится в соответствии с представлениями об индивидуальности комплексов алкилалюминийдихлоридов в зависимости от природы компонентов.



Зависимость $\epsilon_{\text{Al}} - (\delta_{\text{CH}} - \delta_{\text{CH}_2})$ для изобутилалюминийдихлорида и его эфиров

Экспериментальная часть

Растворители, эфиры и мономер (содержание транс-пентадиена-1,3 95 %) очищали по общепринятым методикам, сушили и перегоняли над гидридом кальция. Эфираты синтезировали из изобутилалюминийдихло-

рида и соответствующего эфира. ПМР спектры записаны на спектрометре Tesla BS-467 A с рабочей частотой 60 МГц в бензоле (4 моль %).

Список литературы

1. Сангалов Ю. А., Нелькенбаум Ю. Я., Пономарев О. А., Минскер К. С. — Высокомолекулярное соединение, 1979, т. А21, № 10, с. 2267.
2. Мардыкин В. П., Ирхин Б. Л., Павлович А. В. и др. — Журнал прикладной химии, 1984, т. 57, № 5, с. 1157.
3. Takeshita T., Frankle W. — Tetrahedron Lett., 1968, N 56, p. 5913.
4. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. — М., 1973.

УДК 577.15 : 577.391

М. Ф. КУКУЛЯНСКАЯ, И. П. ХРИПЧЕНКО, А. Т. ПИКУЛЕВ

ИЗМЕНЕНИЯ ГЕКСОКИНАЗНОЙ И ХОЛИНЭСТЕРАЗНОЙ АКТИВНОСТИ МОЗГА ДЕСИМПАТИЗИРОВАННЫХ КРЫС ПОД ВЛИЯНИЕМ ПРОПРАНОЛОЛА

В регуляции активности некоторых ферментов углеводно-энергетического обмена и холинэстеразы определенная роль принадлежит адренергической системе и, в частности, состоянию ее рецепторов [1]. В связи с этим представляет интерес изучение активности холинэстеразы (3.1.1.7 КФ) и гексокиназы (2.7.1.1 КФ) в мозгу крыс в условиях длительного введения гуанетидина и последующего ингибирования β -рецепторов пропранололом.

Материал и методика

Опыты были поставлены на рандомбредных конвенциональных крысах массой 150—170 г, находившихся в постабсорбтивном состоянии и на десимпатизированных крысах. Десимпатизацию вызывали 4-кратным ежедневным введением гуанетидина в дозе 50 мг/кг. В опыт животные брались через 1 сутки после последней инъекции препарата. На фоне гуанетидина вводили пропранолол в дозе 2 мг/100 г за 20 мин до опыта; адреналин, норадреналин или изадрин в дозе 20 мкг/100 г за 20 мин до взятия в опыт. Каждая серия опытов имела свой контроль. Субклеточные фракции из мозга крыс выделяли по методике [2]. Активность холинэстеразы определяли по [3], гексокиназы по [4] и выражали в нкатал/мг белка. Полученные данные обработаны методом биологической статистики [5] и представлены в таблице.

Результаты и их обсуждение

Как следует из данных таблицы, десимпатизация, вызванная длительным введением гуанетидина, приводит к повышению активности гексокиназы в исследуемых фракциях мозга. Этот эффект, по-видимому, опосредуется через ряд физиологических механизмов: снижение кровяного давления и тонуса кровеносных сосудов, нарушение кровоснабжения мозга в целом [6, 7]. Следствием этих процессов может быть усиление использования глюкозы за счет увеличения активности «ключевого» фермента анаэробного гликолиза.

Проведенные ранее исследования с выяснением состояния α -рецепторов у десимпатизированных крыс [1] показали, что последние теряют свою чувствительность под влиянием гуанетидина. Судьба β -рецепторов нами была уточнена в условиях введения пропранолола. Так, после введения пропранолола активность гексокиназы в надснадочной жидкости сохраняется на уровне, характерном для десимпатизированных крыс, и несколько снижается в митохондриях. Введение адреналина на фоне