

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
АКАДЕМИЯ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Զ Ե Կ Ո Ւ Յ Ց Ն Ե Ր
Д О К Л А Д Ы

XXVII, № 2

1958

Խմբագրական կոլեգիա

Редакционная коллегия

Գ. Ո. ԴԱՎԹՅԱՆ, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս.
Ա. Լ. ԹԱԽՏԱԶՅԱՆ, ՀՍՍՌ ԳԱ բոլորակից անդամ.
Վ. Հ. ՀԱՄԱՐԱՋՈՒՄՅԱՆ, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմի-
կոս (պատ. խմբագիր). Վ. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ.
Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս.
Ա. Գ. ՆԱԶԱՐՈՎ, ՀՍՍՌ ԳԱ բոլորակից անդամ.
Մ. Մ. ԶՐՐԱՇՅԱՆ, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս
(պատ. խմբագրի տեղակալ):

В. А. АМБАРУМЯН, академик АН АрмССР
(отв. редактор). Г. С. ДАВТЯН, акаде-
мик АН АрмССР. М. М. ДЖРБАШЯН,
академик АН АрмССР. (зэм. отв. редакто-
ра). В. О. КАЗАРЯН. А. Л. МНДЖОЯН,
академик АН АрмССР. А. Г. НАЗАРОВ,
чл.-корресп. АН АрмССР. А. Л. ТАХТА-
ДЖЯН, чл.-корресп. АН АрмССР.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ

Ե Ր Ե Վ Ա Ն

Е Р Е В А Н

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

Մաթեմատիկա

Հ. Մ. Մարտիրոսյան — Մի ինտեգրալ ձևափոխության մասին 65

Օրգանական քիմիա

Վ. Ի. Իսազուլյանց, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, և Թ. Ա. Ազիզյան — Գլիկոլա-
թթվի մի քանի սլարդ էֆիրների սինթեզը ցելյուլոզայի և 1,3-դիբրոբուտեն-2-ի
հիման վրա 73

Ս. Ա. Վարդանյան, Ս. Կ. Փիլենյան և Գ. Ա. Մուսախանյան — Ացետիլենից
վինիլացետիլենի ստացման ռեակցիայի մեխանիզմի մասին 81

Բիոքիմիա

Գ. Ռ. Քումալյան, Մ. Կ. Գասպարյան և Լ. Վ. Դավթյան — Մի քանի բիոգեն
ամինների և նրանց ածանցյալների ազդեցությունը ֆոսֆորացման և օքսիդո-ֆոս-
ֆորացման պրոցեսների վրա օրգանիզմում չադորդում | 87

Դեղագործական քիմիա

Ա. Լ. Մնջոյան, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, Գ. Տ. Թադևոսյան և Ս. Գ. Աղբալ-
յան — Հետազոտություն տեղակալված քացախաթթուների ածանցյալների բնագա-
վառում չադորդում XIV 93

Ա. Լ. Մնջոյան, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, և Հ. Ա. Հարոյան — Հետազոտություն
ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում չադորդում XIX 101

Միներալոգիա

Ս. Բ. Աբովյան — Գարնիերիտ-հալուազիտը Հայաստանի Ամասիայի շրջանի
անտիմոն-մկնդեղային հանքավայրում 113

Ստրատիգրաֆիա

Ա. Հ. Գաբրիելյան, ՀՍՍՌ ԳԱ թղթակից անդամ — Հայաստանի հնագույն
զլաքարերի հասակի անտրոպոգենի ստորին սահմանի մասին 117

Բույսերի սիստեմատիկա

Վ. Հ. Ղազարյան և Է. Ս. Հավունջյան — Բույսերի տերևներում ամինաթթու-
ների կադմի փոփոխությունը կապված գեներատիվ զարգացման հետ 125

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Математика	
<i>Р. М. Мартиросян</i> — Об одном интегральном преобразовании	65
Органическая химия	
<i>В. И. Исагулянц</i> , академик АН АрмССР, и <i>Т. А. Азатян</i> — Синтез некоторых простых эфиров гликолевой кислоты на основе целлюлозы и 1,3-дихлорбутена-2	75
<i>С. А. Вартанян, С. К. Пиренин</i> и <i>Г. А. Мусаханян</i> — К вопросу о механизме полимеризации ацетилена	81
Биохимия	
<i>Г. В. Камалян, М. Г. Гаспарян</i> и <i>Л. В. Давтян</i> — Действие некоторых биогенных аминов и их производных на процессы фосфорилирования и окислительного фосфорилирования в организме. Сообщение I.	87
Фармацевтическая химия	
<i>А. Л. Миджоян</i> , академик АН АрмССР, <i>Г. Т. Татевосян</i> и <i>С. Г. Агбалян</i> — Исследование в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение XIV	93
<i>А. Л. Миджоян</i> , академик АН АрмССР, <i>А. А. Ароян</i> — Исследование в области производных фурана. Сообщение XIX	101
Минералогия	
<i>С. Б. Абовян</i> — Гарниерит-галлуазит из амасийского сурьмяно-мышьякового месторождения в Армении	113
Стратиграфия	
<i>А. А. Габриелян</i> , чл.-корр. АН АрмССР — О возрасте древних галечников Армении и о нижней границе антропогена	117
Систематика растений	
<i>В. О. Казарян</i> и <i>Э. С. Авунджян</i> — Об изменении аминокислотного состава листьев в связи с наступлением генеративной фазы развития растений	125

МАТЕМАТИКА

Р. М. Мартиросян

Об одном интегральном преобразовании

(Представлено М. М. Джрбашяном 24.I.1959)

В работе ⁽¹⁾, посвященной решению смешанной задачи для одного гиперболического уравнения, содержащего смешанную производную, была рассмотрена задача о разложении по собственным функциям уравнения $y'' - 2ia\lambda y' + \lambda^2 y = 0$ с нулевыми граничными условиями. Оказалось, что при некоторых ограничениях, накладываемых на функции $f_1(x)$ и $f_2(x)$, возможно их одновременное разложение по собственным функциям указанной задачи, имеющее вид

$$f_1(x) = \sum c_k \varphi_k(x), \quad f_2(x) = \sum i c_k \lambda_k \varphi_k(x), \quad (1)$$

где λ_k собственные значения и $\varphi_k(x)$ соответствующие собственные функции.

Этот результат послужил основой для исследований М. М. Джрбашяна ⁽²⁾, построившего соответствующее интегральное преобразование на полуоси $(0, \infty)$.

В настоящей заметке мы рассмотрим одновременное разложение пары функций, несколько отличное от указанного выше, и, основываясь на этом, построим соответствующее интегральное преобразование на полуоси $(0, \infty)$. Способ получения этого преобразования по идее весьма близок тому, которым пользовался М. М. Джрбашян в работе ⁽²⁾.

Итак, пусть A симметрический оператор в гильбертовом пространстве H и пусть рассматривается уравнение

$$(A^* + \lambda \omega_2 E)(A - \lambda \omega_1 E) \varphi = 0, \quad (2)$$

где ω_1 и ω_2 положительные числа. Обозначим собственные значения и собственные функции этой задачи через λ_k и φ_1^k . Тогда, как показано в ⁽³⁾, если положить

$$\varphi_2^k = A \varphi_1^k - \lambda_k \omega_1 \varphi_1^k, \quad \psi_1^k = \lambda_k (\omega_1 + \omega_2) \varphi_1^k + \varphi_2^k, \quad \psi_2^k = -\varphi_1^k, \quad (3)$$

то коэффициенты c_k разложений

$$f_1 = \sum c_k \varphi_1^k, \quad f_2 = \sum c_k \varphi_2^k \quad (4)$$

определяются по формуле

$$c_k = \frac{\omega_1 (f_1, \psi_1^k) + \omega_2 (f_2, \psi_2^k)}{\omega_1 (\varphi_1^k, \psi_1^k) + \omega_2 (\varphi_2^k, \psi_2^k)}. \quad (5)$$

Рассмотрим теперь в качестве A оператор дифференцирования $A\varphi = i\varphi'$ на отрезке $[0, b]$ с минимальной областью определения $\varphi(0) = \varphi(b) = 0$. Положим, далее, при вещественном a

$$\omega_1 = \sqrt{a^2 + 1} - a, \quad \omega_2 = \sqrt{a^2 + 1} + a. \quad (6)$$

Очевидно, что тогда (4) задача (2) сводится к задаче о собственных функциях уравнения

$$y'' - 2ia\lambda y' + \lambda^2 y = 0 \quad (7)$$

с граничными условиями $y(0) = y(b) = 0$.

Нетрудно убедиться, что собственные значения этой задачи равны

$$\lambda_k = \frac{2\pi k}{(\omega_1 + \omega_2)b} \quad (k = \pm 1, \pm 2, \dots), \quad (8)$$

а соответствующие собственные функции

$$\varphi_1^k(x) = \frac{e^{i\lambda_k \omega_2 x} - e^{-i\lambda_k \omega_1 x}}{i\lambda_k (\omega_1 + \omega_2)}. \quad (9)$$

Далее, пользуясь формулами (3), без труда находим

$$\varphi_2^k(x) = ie^{i\lambda_k \omega_2 x}, \quad \psi_1^k(x) = ie^{-i\lambda_k \omega_1 x}, \quad \psi_2^k(x) = \frac{e^{-i\lambda_k \omega_1 x} - e^{i\lambda_k \omega_2 x}}{i\lambda_k (\omega_1 + \omega_2)}. \quad (10)$$

Положим теперь в (4) $f_2 \equiv 0$ и $f_1 = f$. Тогда из (5) получим

$$c_k = \frac{\lambda_k \omega_1}{b} (f, \psi_1^k),$$

и следовательно,

$$f = \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{\lambda_k \omega_1}{b} (f, \psi_1^k) \varphi_1^k. \quad (11)$$

Совершим в этой формуле предельный переход, устремляя b к бесконечности. Для этого заметим прежде всего, что, как это нетрудно проверить, функция

$$\Psi(x, \lambda) = \frac{\omega_2 e^{-i\omega_1 \lambda x} + \omega_1 e^{i\omega_2 \lambda x}}{\omega_1 + \omega_2} \sin \alpha - \frac{e^{i\omega_2 \lambda x} - e^{-i\omega_1 \lambda x}}{i\lambda (\omega_1 + \omega_2)} \cos \alpha \quad (12)$$

является решением задачи Коши для уравнения (7) при условиях

$$\Psi(0, \lambda) = \sin \alpha, \quad \Psi'(0, \lambda) = -\cos \alpha. \quad (13)$$

Очевидно, что в случае, когда $\sin \alpha = 0$, $\cos \alpha = 1$, имеем $\varphi_1^k(x) = -\Psi(x, \lambda_k)$. Таким образом (11) может быть переписано в виде

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{i\lambda_k \omega_1}{b} \left(\int_0^b f(t) e^{i\lambda_k \omega_1 t} dt \right) \Psi(x, \lambda_k).$$

Полученный ряд легко записать в виде интеграла Стильтьеса, если ввести в рассмотрение функцию скачков

$$\rho_b(\lambda) = \begin{cases} -\sum_{\lambda < \lambda_k < 0} \frac{i\lambda_k \omega_1}{b} & (\lambda \leq 0), \\ \sum_{0 < \lambda_k < \lambda} \frac{i\lambda_k \omega_1}{b} & (\lambda > 0). \end{cases}$$

Действительно, поскольку скачки $\rho_b(\lambda)$ равны $\frac{i\lambda_k \omega_1}{b}$, то

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_0^b f(t) e^{i\lambda \omega_1 t} dt \right) \Psi(x, \lambda) d\rho_b(\lambda). \quad (14)$$

Легко найти асимптотику $\rho_b(\lambda)$ при больших b . В самом деле, поскольку λ_k составляют арифметическую прогрессию с разностью, равной $\frac{2\pi}{(\omega_1 + \omega_2)b}$, то, например, при положительных λ количество член-

нов в сумме $\rho_b(\lambda) = \frac{i\omega_1}{b} \sum_{0 < \lambda_k < \lambda} \lambda_k$ асимптотически равно $\frac{\lambda(\omega_1 + \omega_2)b}{2\pi}$.

А поэтому $\rho_b(\lambda) \sim \frac{i\omega_1}{b} \lambda \frac{\lambda(\omega_1 + \omega_2)b}{4\pi}$, откуда без труда заключаем, что

$$\rho(\lambda) = \lim_{b \rightarrow \infty} \rho_b(\lambda) = \frac{i\omega_1(\omega_1 + \omega_2)\lambda^2}{4\pi}.$$

Эта же формула справедлива и при отрицательных λ . Совершая формально предельный переход в (14) (при некоторых ограничениях, накладываемых на $f(x)$, это может быть легко обосновано, на чем однако мы не останавливаемся), находим

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_0^{\infty} f(t) e^{i\lambda \omega_1 t} dt \right) \Psi(x, \lambda) d\rho(\lambda)$$

или, если ввести обозначение

$$\Omega(\lambda) = \frac{i\omega_1(\omega_1 + \omega_2)\lambda}{2\pi}, \quad (15)$$

то, поскольку $\Omega(\lambda) = \rho'(\lambda)$,

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_0^{\infty} f(t) e^{i\lambda\omega_1 t} dt \right) \Psi(x, \lambda) \Omega(\lambda) d\lambda. \quad (16)$$

В этой заметке мы установим более общий результат, причем в качестве $f(x)$ будем брать произвольную, суммируемую с квадратом функцию на полуоси, и интегралы понимать в смысле сходимости средним. Однако, прежде чем перейти к точной формулировке теоремы, докажем следующую простую лемму.

Лемма. Пусть $f(x) \in L^2(0, \infty)$ и

$$\Phi(\lambda) = \lim_{N \rightarrow \infty} \int_0^N f(t) e^{i\omega_1 \lambda t} dt.$$

При любом $\varepsilon > 0$ можно указать такую функцию $\tilde{\Phi}(\lambda)$, аналитическую в верхней полуплоскости (вплоть до оси) и убывающую на бесконечности как $\frac{1}{\lambda^2}$, что одновременно выполняются следующие неравенства

$$\|\Phi(\lambda) - \tilde{\Phi}(\lambda)\| < \varepsilon,$$

$$|\Phi(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha) - \tilde{\Phi}(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha)| < \varepsilon \quad (\operatorname{ctg} \alpha > 0).$$

Доказательство. Пусть $\tilde{f}(x)$ имеет производные второго порядка и обращается тождественно в нуль в окрестности нуля и бесконечности. Тогда

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}(\lambda) &= \int_0^{\infty} \tilde{f}(t) e^{i\lambda\omega_1 t} dt = \frac{\tilde{f}(t) e^{i\lambda\omega_1 t}}{i\lambda\omega_1} \Big|_0^{\infty} - \frac{1}{i\lambda\omega_1} \int_0^{\infty} \tilde{f}'(t) e^{i\lambda\omega_1 t} dt = \\ &= -\frac{\tilde{f}'(t) e^{i\lambda\omega_1 t}}{i\lambda\omega_1} \Big|_0^{\infty} - \frac{1}{\lambda^2 \omega_1^2} \int_0^{\infty} \tilde{f}''(t) e^{i\lambda\omega_1 t} dt = -\frac{1}{\lambda^2 \omega_1^2} \int_0^{\infty} \tilde{f}''(t) e^{i\lambda\omega_1 t} dt. \end{aligned}$$

Но в верхней полуплоскости, очевидно, имеем

$$\left| \int_0^{\infty} \tilde{f}''(t) e^{i\lambda\omega_1 t} dt \right| \leq \int_0^{\infty} |\tilde{f}''(t)| dt.$$

Таким образом, $\tilde{\Phi}(\lambda)$ аналитична в верхней полуплоскости и убывает на бесконечности как $\frac{1}{\lambda^2}$. Для получения нужных оценок заметим следующее. Как известно, какова бы ни была $f(x) \in L^2(-\infty, \infty)$, при произвольных A и $\omega \neq 0$ ($\operatorname{Im} \omega = 0$) имеют место следующие формулы обращения. Если

$$\Phi(\lambda) = A \cdot \text{l.i.m.}_{\sigma \rightarrow \infty} \int_{-\sigma}^{\sigma} f(t) e^{i\omega\lambda t} dt, \quad (17)$$

то

$$f(x) = \frac{\omega}{2\pi A} \cdot \text{l.i.m.}_{\sigma \rightarrow \infty} \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) e^{-i\omega\lambda x} d\lambda. \quad (18)$$

При этом справедливо равенство Парсеваля

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(\lambda)|^2 d\lambda = \frac{2\pi A^2}{\omega} \int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx. \quad (19)$$

Теперь ясно, что если $\tilde{f}(x)$ достаточно близка к $f(x)$ по метрике пространства L_2 , то первое неравенство леммы $\|\Phi(\lambda) - \tilde{\Phi}(\lambda)\| < \epsilon$ будет выполнено. Займемся вторым неравенством. Заметив, что точка $i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha$ лежит в верхней полуплоскости, представим $\Phi(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha) - \tilde{\Phi}(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha)$ в виде сходящегося интеграла

$$\Phi(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha) - \tilde{\Phi}(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha) = \int_0^{\infty} \{f(t) - \tilde{f}(t)\} e^{-i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha \cdot t} dt.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} |\Phi(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha) - \tilde{\Phi}(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha)|^2 &\leq \int_0^{\infty} |f(t) - \tilde{f}(t)|^2 dt \cdot \int_0^{\infty} e^{-2\omega_1^2 \operatorname{ctg}^2 \alpha \cdot t} dt = \\ &= \frac{1}{2\omega_1^2 \operatorname{ctg}^2 \alpha} \int_0^{\infty} |f(t) - \tilde{f}(t)|^2 dt. \end{aligned}$$

Таким образом, если $\tilde{f}(x)$ достаточно близка к $f(x)$ в среднем, то оба неравенства леммы выполняются.

Переходя к формулировке теоремы, введем в рассмотрение функцию

$$\Omega(\lambda) = \frac{\omega_1(\omega_1 + \omega_2)\lambda}{2\pi(\lambda\omega_2 \sin \alpha - i \cos \alpha)}. \quad (20)$$

Теперь мы утверждаем следующее.

Теорема. Пусть $f(x) \in L^2(0, \infty)$ и

$$\Phi(\lambda) = \text{l.i.m.}_{N \rightarrow \infty} \int_0^N f(t) e^{i\omega\lambda t} dt. \quad (21)$$

Если $\Psi(x, \lambda)$ является решением уравнения (7) с начальными условиями (13) [формула (12)], а $\Omega(\lambda)$ определена формулой (20), то

a) при $\operatorname{ctg} \alpha > 0$

$$f(x) = \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) \Psi(x, \lambda) \Omega(\lambda) d\lambda + \omega_1^2 (\omega_1^2 + 1) \operatorname{ctg} \alpha \Phi(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha) e^{-\operatorname{ctg} \alpha x}$$

б) при $\operatorname{ctg} \alpha < 0$

$$f(x) = \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) \Psi(x, \lambda) \Omega(\lambda) d\lambda.$$

Доказательство. Предположим что $\Phi(\lambda)$ аналитическая функция в верхней полуплоскости вплоть до вещественной оси и убывает на бесконечности как $\frac{1}{\lambda^2}$. Пользуясь формулой (12) для $\Psi(x, \lambda)$, после простейших вычислений найдем

$$\begin{aligned} \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) \Psi(x, \lambda) \Omega(\lambda) d\lambda &= \frac{\omega_1}{2\pi} \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) e^{-i\omega_1 \lambda x} d\lambda + \\ &+ \frac{\omega_1}{2\pi} \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) \frac{\lambda \omega_1 \sin \alpha + i \cos \alpha}{\lambda \omega_2 \sin \alpha - i \cos \alpha} e^{i\omega_2 \lambda x} d\lambda. \end{aligned}$$

Рассмотрим теперь контур Γ_{σ} с положительным направлением обхода, составленный из отрезка $[-\sigma, \sigma]$ и полуокружности C_{σ} , лежащей в верхней полуплоскости и опирающейся на $[-\sigma, \sigma]$, как на диаметр. Тогда предыдущую формулу можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) \Psi(x, \lambda) \Omega(\lambda) d\lambda &= \frac{\omega_1}{2\pi} \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) e^{-i\omega_1 \lambda x} d\lambda + \\ &+ \omega_1 \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma_{\sigma}} \Phi(\lambda) \frac{i\lambda \omega_1 \sin \alpha - \cos \alpha}{\lambda \omega_2 \sin \alpha - i \cos \alpha} e^{i\omega_2 \lambda x} d\lambda - \\ &- \omega_1 \frac{1}{2\pi i} \int_{C_{\sigma}} \Phi(\lambda) \frac{i\lambda \omega_1 \sin \alpha - \cos \alpha}{\lambda \omega_2 \sin \alpha - i \cos \alpha} e^{i\omega_2 \lambda x} d\lambda. \end{aligned}$$

Заметим, что во втором интеграле правой части подынтегральная функция не имеет особенностей в Γ_{σ} при $\operatorname{ctg} \alpha \leq 0$. Если же $\operatorname{ctg} \alpha > 0$ то при достаточно больших σ (в силу того, что $\omega_1 \omega_2 = 1$)

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma_{\sigma}} \Phi(\lambda) \frac{i\lambda \omega_1 \sin \alpha - \cos \alpha}{\lambda \omega_2 \sin \alpha - i \cos \alpha} e^{i\omega_2 \lambda x} d\lambda = \\ &= \operatorname{res} \left\{ \Phi(\lambda) \frac{i\lambda \omega_1 \sin \alpha - \cos \alpha}{\lambda \omega_2 \sin \alpha - i \cos \alpha} e^{i\omega_2 \lambda x} \right\}_{\lambda = i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha}. \end{aligned}$$

Итак, при $\operatorname{ctg} \alpha > 0$ и достаточно больших σ

$$\begin{aligned} \frac{\omega_1}{2\pi} \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) e^{-i\omega_1 \lambda x} d\lambda &= \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) \Psi(x, \lambda) \Omega(\lambda) d\lambda + \\ &+ \omega_1^2 (\omega_1^2 + 1) \operatorname{ctg} \alpha \Phi(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha) e^{-\operatorname{ctg} \alpha \cdot x} + \\ &+ \frac{\omega_1}{2\pi i} \int_{C_\sigma} \Phi(\lambda) \frac{i\lambda\omega_1 \sin \alpha - \cos \alpha}{\lambda\omega_2 \sin \alpha - i\cos \alpha} e^{i\omega_2 \lambda x} d\lambda, \end{aligned} \quad (22)$$

а при $\operatorname{ctg} \alpha \leq 0$

$$\begin{aligned} \frac{\omega_1}{2\pi} \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) e^{-i\omega_1 \lambda x} d\lambda &= \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) \Psi(x, \lambda) \Omega(\lambda) d\lambda + \\ &+ \frac{\omega_1}{2\pi i} \int_{C_\sigma} \Phi(\lambda) \frac{i\lambda\omega_1 \sin \alpha - \cos \alpha}{\lambda\omega_2 \sin \alpha - i\cos \alpha} e^{i\omega_2 \lambda x} d\lambda. \end{aligned}$$

Таким образом, при $\operatorname{ctg} \alpha \leq 0$ в формуле (22) пропадает внеинтегральный член. Поскольку именно эти формулы лежат в основе доказательства, то мы ограничимся случаем, когда $\operatorname{ctg} \alpha > 0$. Второе утверждение теоремы получается из последней формулы таким же путем, каким мы установим, исходя из (22), справедливость первого утверждения.

Итак, пусть $\operatorname{ctg} \alpha > 0$ и $f(x)$ произвольная функция, суммируемая с квадратом на полуоси $f(x) \in L_2(0, \infty)$. При заданном $\varepsilon > 0$ на основании доказанной выше леммы подберем такую функцию $\bar{\Phi}(\lambda)$, аналитическую в верхней полуплоскости и убывающую как $\frac{1}{\lambda^2}$, чтобы

выполнялись неравенства

$$\|\Phi(\lambda) - \bar{\Phi}(\lambda)\| < \varepsilon, \quad |\Phi(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha) - \bar{\Phi}(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha)| < \frac{\varepsilon}{\omega_1^2 (\omega_1^2 + 1) \operatorname{ctg} \alpha}. \quad (23)$$

Далее, в силу формул обращения (17), (18) для достаточно больших σ будет

$$\left\| f(x) - \frac{\omega_1}{2\pi} \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) e^{-i\omega_1 \lambda x} d\lambda \right\| < \varepsilon.$$

На основании равенства Парсеваля из неравенства (23) следует

$$\left\| \frac{\omega_1}{2\pi} \int_{-\sigma}^{\sigma} \{\Phi(\lambda) - \bar{\Phi}(\lambda)\} e^{-i\omega_1 \lambda x} d\lambda \right\| \leq \sqrt{\frac{\omega_1}{2\pi} \varepsilon}.$$

Теперь ясно, что при всех достаточно больших σ должно выполняться неравенство

$$\left\| f(x) - \frac{\omega_1}{2\pi} \int_{-\sigma}^{\sigma} \tilde{\Phi}(\lambda) e^{-i\omega_1 \lambda x} d\lambda \right\| \leq \left(1 + \sqrt{\frac{\omega_1}{2\pi}} \right) \varepsilon. \quad (24)$$

Нам понадобятся еще два неравенства. Для их получения заметим, что, как это нетрудно подсчитать, пользуясь формулами (12) и (20),

$$\Psi(x, \lambda) \Omega(\lambda) = \Psi_1(\lambda) e^{-i\omega_1 \lambda x} + \Psi_2(\lambda) e^{i\omega_2 \lambda x},$$

где положено

$$\Psi_1(\lambda) = \frac{\omega_1}{2\pi}, \quad \Psi_2(\lambda) = \frac{\omega_1}{2\pi} \frac{i\lambda\omega_1 \sin \alpha - \cos \alpha}{i\lambda\omega_2 \sin \alpha + \cos \alpha}.$$

Очевидно, что $\Psi_2(\lambda)$ при любом α ограничена на всей оси. Пусть

$$|\Psi_1(\lambda)| \leq M, \quad |\Psi_2(\lambda)| \leq M. \quad (25)$$

Если через $F(\lambda)$ обозначим произвольную функцию, суммируемую с квадратом на оси, $F(\lambda) \in L^2(-\infty, \infty)$, то поскольку

$$\int_{-\sigma}^{\sigma} F(\lambda) \Psi(x, \lambda) \Omega(\lambda) d\lambda = \int_{-\sigma}^{\sigma} F(\lambda) \Psi_1(\lambda) e^{-i\omega_1 \lambda x} d\lambda + \int_{-\sigma}^{\sigma} F(\lambda) \Psi_2(\lambda) e^{i\omega_2 \lambda x} d\lambda,$$

то, в силу равенства Парсеваля (19), без труда получим

$$\left\| \int_{-\sigma}^{\sigma} F(\lambda) \Psi(x, \lambda) \Omega(\lambda) d\lambda \right\| \leq \sqrt{\frac{2\pi}{\omega_1}} \|F(\lambda) \Psi_1(\lambda)\| + \sqrt{\frac{2\pi}{\omega_2}} \|F(\lambda) \Psi_2(\lambda)\|.$$

Учитывая еще оценки (25), имеем окончательно

$$\left\| \int_{-\sigma}^{\sigma} F(\lambda) \Psi(x, \lambda) \Omega(\lambda) d\lambda \right\| \leq \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\omega_1}} + \sqrt{\frac{2\pi}{\omega_2}} \right) M \|F(\lambda)\|. \quad (26)$$

Заметим, наконец, что при всех достаточно больших σ

$$\left\| \frac{\omega_1}{2\pi i} \int_{C_\sigma} \tilde{\Phi}(\lambda) \frac{i\lambda\omega_1 \sin \alpha - \cos \alpha}{\lambda\omega_2 \sin \alpha - i \cos \alpha} e^{i\omega_2 \lambda x} d\lambda \right\| < \varepsilon. \quad (27)$$

Действительно, для $\tilde{\Phi}(\lambda)$ справедлива формула (22). Отсюда легко следует, на основании теоремы Планшереля, что функция

$$\frac{\omega_1}{2\pi i} \int_{C_\sigma} \tilde{\Phi}(\lambda) \frac{i\lambda\omega_1 \sin \alpha - \cos \alpha}{\lambda\omega_2 \sin \alpha - i \cos \alpha} e^{i\omega_2 \lambda x} d\lambda$$

имеет предел в среднем при $\sigma \rightarrow \infty$. Этот предел равен нулю, ибо последнее выражение точно сходится к нулю ($x > 0$) [при $\sigma \rightarrow \infty$ в силу известной леммы Жордана].

Теперь уже легко доказать теорему. В самом деле, на основании равенства (22) и оценок (26), (23) и (27) заключаем, что при всех достаточно больших σ

$$\begin{aligned}
& \left\| \frac{\omega_1}{2\pi} \int_{-\sigma}^{\sigma} \tilde{\Phi}(\lambda) e^{-i\omega_1 \lambda x} d\lambda - \omega_1^2 (\omega_1^2 + 1) \operatorname{ctg} \alpha \Phi(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha) e^{-\operatorname{ctg} \alpha \cdot x} - \right. \\
& \quad \left. - \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) \Psi(x, \lambda) \Omega(\lambda) d\lambda \right\| = \\
& = \left\| \int_{-\sigma}^{\sigma} \{\tilde{\Phi}(\lambda) - \Phi(\lambda)\} \Psi(x, \lambda) \Omega(\lambda) d\lambda + \omega_1^2 (\omega_1^2 + 1) \operatorname{ctg} \alpha \{\tilde{\Phi}(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha) - \right. \\
& \quad \left. - \Phi(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha)\} e^{-\operatorname{ctg} \alpha \cdot x} + \frac{\omega_1}{2\pi i} \int_{C_{\sigma}} \tilde{\Phi}(\lambda) \frac{i\lambda \omega_1 \sin \alpha - \cos \alpha}{\lambda \omega_2 \sin \alpha - i \cos \alpha} e^{i\omega_2 \lambda x} d\lambda \right\| \leq \\
& \leq \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\omega_1}} + \sqrt{\frac{2\pi}{\omega_2}} \right) M \|\tilde{\Phi}(\lambda) - \Phi(\lambda)\| + \varepsilon \|e^{-\operatorname{ctg} \alpha \cdot x}\| + \varepsilon < \\
& < \left[\left(\sqrt{\frac{2\pi}{\omega_1}} + \sqrt{\frac{2\pi}{\omega_2}} \right) M + \frac{1}{2 \operatorname{ctg} \alpha} + 1 \right] \varepsilon.
\end{aligned}$$

Отсюда, на основании (24), следует, что при всех достаточно больших σ

$$\begin{aligned}
& \left\| f(x) - \omega_1^2 (\omega_1^2 + 1) \operatorname{ctg} \alpha \Phi(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha) e^{-\operatorname{ctg} \alpha \cdot x} - \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) \Psi(x, \lambda) \Omega(\lambda) d\lambda \right\| \leq \\
& \leq \left[\left(\sqrt{\frac{2\pi}{\omega_1}} + \sqrt{\frac{2\pi}{\omega_2}} \right) M + \frac{1}{2 \operatorname{ctg} \alpha} + \sqrt{\frac{\omega_1}{2\pi}} + 2 \right] \varepsilon,
\end{aligned}$$

что и доказывает теорему.

Институт математики и механики
Академии наук Армянской ССР

Հ. Մ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Մի ինտեգրալ ձևափոխության մասին

(¹) աշխատանքում օգտագործված եղանակին շատ մոտ եղանակով ապացուցված է հետևյալ թեորեմը:

Դիցուք a -ն իրական հաստատուն է և $\Psi(x, \lambda)$ -ն

$$y'' - 2ai\lambda y' + \lambda^2 y = 0$$

հավասարման լուծումն է $(0, \infty)$ կիսաառանցքի վրա, որը բավարարում է

$$\Psi(0, \lambda) = \sin a, \quad \Psi'(0, \lambda) = -\cos a$$

«կարնական սլաքմաններին»:

Նշանակելով $\omega_1 = \sqrt{a^2 + 1} - a$, $\omega_2 = \sqrt{a^2 + 1} + a$, քննարկում ենք

$$\Omega(\lambda) = \frac{\omega_1(\omega_1 + \omega_2)\lambda}{2\pi(\lambda\omega_2 \sin \alpha - i \cos \alpha)}$$

Ֆունկցիան:

Պնդվում է հետևյալը՝

և բն $f(x) \in L^2(0, \infty)$ և

$$\Phi(\lambda) = \lim_{N \rightarrow \infty} \int_0^N f(t) e^{i\omega_1 \lambda t} dt,$$

այսինքն՝

ա) երբ $\operatorname{ctg} \alpha > 0$

$$f(x) = \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) \Psi(x, \lambda) \Omega(\lambda) d\lambda + \omega_1^2 (\omega_1^2 + 1) \operatorname{ctg} \alpha \Phi(i\omega_1 \operatorname{ctg} \alpha) e^{-\operatorname{ctg} \alpha x}$$

բ) երբ $\operatorname{ctg} \alpha < 0$

$$f(x) = \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \int_{-\sigma}^{\sigma} \Phi(\lambda) \Psi(x, \lambda) \Omega(\lambda) d\lambda:$$

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Н. Х. Арутюнян, М. М. Джрбашян, Р. А. Александрян, „Известия АН Армянской ССР“, серия физ.-мат. наук, т. X, № 1 (1957). ² М. М. Джрбашян, „Известия АН Армянской ССР“, серия физ.-мат. наук, т. X, № 4. ³ Р. М. Мартиросян, ДАН Армянской ССР, т. XXVII, № 1 (1958). ⁴ Ф. Рисс и Б. Секефальви-Надь, Лекции по функциональному анализу, ИЛ, М., 1954.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

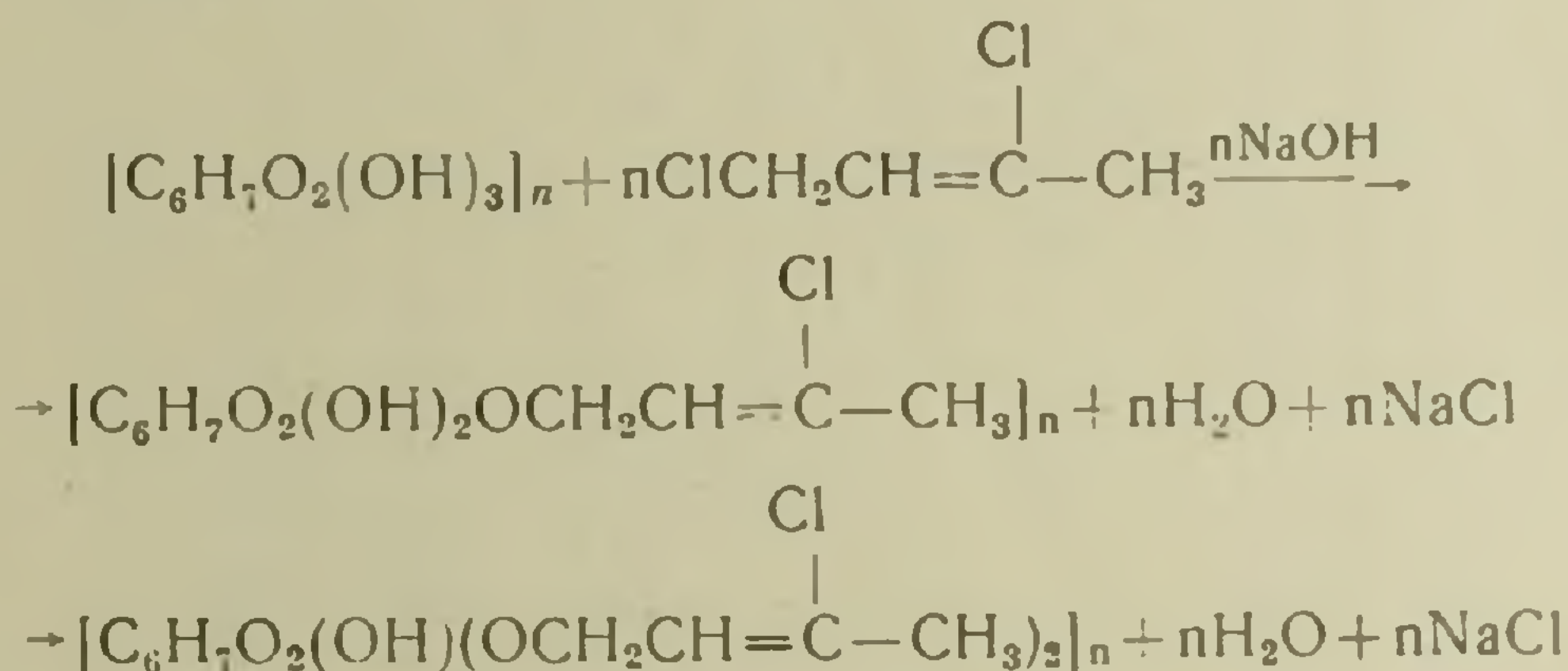
В. И. Исагулянц, академик АН Армянской ССР, и Т. А. Азизян

Синтез некоторых простых эфиров гликолевой кислоты на
 основе целлюлозы и 1, 3-дихлорбутена-2

(Представлено 28. I. 1958)

Целлюлозо-гликолевая кислота или карбоксиметилцеллюлоза в виде натриевой соли получила широкое применение в различных отраслях народного хозяйства (¹).

Развивая наши исследования(²) в области применения 1,3-дихлорбутена-2 для органического синтеза (³), мы изучили реакцию 1,3-дихлорбутена-2 с алкалицеллюлозой и синтезировали некоторые простые эфиры целлюлозы с хорошими выходами (70—95% теории). Эти эфиры (γ-хлоркротиловые эфиры) получены нами в виде моно- и ди-эфира по схеме:



Полученные γ-хлоркротиловые эфиры целлюлозы выделены в чистом виде и охарактеризованы данными элементарного анализа.

Они представляют собою прозрачные смолоподобные вещества от светло-желтого до желто-коричневого цвета, хорошо растворимые в спирте, ароматических углеводородах и их смесях. Растворы их после удаления растворителя образуют пленки.

γ-хлоркротиловые эфиры были получены нагреванием алкалицеллюлозы с 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии едких щелочей при температуре 80—150°. Была изучена реакция как в водной среде, так и в присутствии ароматических углеводородов. Реакционная смесь подвергалась отгонке с паром и, после удаления избытка 1,3-дихлорбутена-2 и растворителей, была выделена смесь γ-хлоркротиловых эфиров, которая очищалась от механических примесей экстракцией при помощи органических растворителей (табл. 1).

Таблица 1

Синтез γ -хлоркротиловых эфиров целлюлозы

№ опытов	В з я т о						Условия реакции			Получено γ-хлоркроти- лов. эфира		Анализ		Примечание
	целлюлозы		1,3-дихлор- бутена-2		NaOH		Среда	Продолж. ре- акции, нагр. в часах	Температура в °C			% Cl		
	в мол	в г	в мол	в г	в мол	в г								
										найдено	вычис- лено			
1	0,03	5	0,8	100	1,6	64	40%-ый раствор NaOH	26	60—90	9,94	95,02	20,85	20,81	Ди γ-хлоркр. эфир цел- люлозы C ₁₄ H ₂₀ O ₅ Cl ₂
2	0,03	5	0,8	100	1,6	64	30 мл воды 200 мл бензола	52	80	4,50	58,21	14,13	14,17	Моно γ-хлоркротилловый эфир целлюлозы C ₁₀ H ₁₅ O ₅ Cl
3	0,015	2,5	0,4	50	0,8	32	10 мл H ₂ O 100 мл ксилола	52	130	1,84	48,42	13,84	14,17	Моно γ-хлоркротилловый эфир целлюлозы C ₁₀ H ₁₅ O ₅ Cl
4	0,03	5	0,8	100	1,6	64	30 мл H ₂ O 200 мл кумола	36	140—150	7,49	71,60	20,14	20,81	Ди γ-хлоркротилловый эфир целлюлозы C ₁₄ H ₂₀ O ₅ Cl ₂

Таблица 2

Синтез карбоксиметилцеллюлозы**

№ опыта	γ-хлоркротилового эфира целлюлозы в г	HNO ₃		Продолжительность реакции в часах	Температура в °С	Получено КМЦ		Кислотные числа		Примечание
		концентрация в %	г			в г	в %	найдено	вычислено	
1	Моноэфира целл. 2	10	300	24	90	0,93	81,43	437	439	Дикарбоновая кислота C ₈ H ₈ O ₈
2	Диэфира целл. 2	20	75	24	50—85	1,18	68,60	572	575	Трикарбоновая кислота C ₁₀ H ₁₂ O ₁₀
3	Диэфира целл. 1	20	37,5	20	60—85	0,45	52,32	517	575	Трикарбоновая кислота C ₁₀ H ₁₂ O ₁₀
4	Диэфира целл. 1	10	75	20	50—85	0,50	58,10	572	575	Трикарбоновая кислота C ₁₀ H ₁₂ O ₁₀
5	Диэфира целл. 1	54	6	6	30—60	0,62	72,01	557	575	Опыт проведен в среде C Cl ₄ (94 г). Получена трикарбоновая кислота C ₁₀ H ₁₂ O ₁₀
6	Диэфира целл. 1	54	6	6	30—60	0,598	69,6	551	575	Взято 94 г CCl ₄ . трикарбоновая кислота C ₁₀ H ₁₂ O ₁₀

* Простые эфиры гликолевой кислоты на основе целлюлозы и 1,3-дихлорбутена-2.

Таблица 3

Анализы образцов КМЦ

Опыт № 1	Навеска 0,0110 г Навеска 0,0108 г	0,81 мл 0,89 мл	0,1 N 0,1 N	КОН КОН	Найдено Найдено	к. ч. 412 к. ч. 461	Среднее к. ч. 437;
Вычислено для микромолекулы дикарбоновой кислоты $C_8H_8O_8$ к. ч. 439							
Опыт № 2	Навеска 0,0023 г Навеска 0,0024 г	0,235 мл 0,242 мл	0,1 N 0,1 N	КОН КОН	Найдено Найдено	к. ч. 572 к. ч. 566	
Вычислено для микромолекулы трикарбоновой кислоты $C_{10}H_{12}O_{10}$ к. ч. 575;							
Опыт № 5	Навеска 0,01 г Навеска 0,01 г	0,976 мл 0,966 мл	0,1 N 0,1 N	КОН КОН	Найдено Найдено	к. ч. 557 к. ч. 551	
Вычислено для трикарбоновой кислоты $C_{10}H_{12}O_{10}$ к. ч. 575.							
Опыт № 3	Навеска 0,0150 г Навеска 0,0112 г	1,342 мл 0,108 мл	0,1 N 0,1 N	КОН КОН	Найдено Найдено	к. ч. 501,2 к. ч. 517	
Вычислено для трикарбоновой кислоты $C_{10}H_{12}O_{10}$ к. ч. 575							
Опыт № 4	Навеска 0,0023 г Навеска 0,0101 г	0,235 мл 1,077 мл	0,1 N 0,1 N	КОН КОН	Найдено Найдено	к. ч. 572 к. ч. 597	
Вычислено для трикарбоновой кислоты $C_{10}H_{12}O_{10}$ к. ч. 575							
Опыт № 4	Навеска 0,0782 г	CO ₂	0,1172 г;	H ₂ O	0,0372 г.		

Определение кислотных чисел

Найдено %: С 40,83; Н 5,32.
 Вычислено для $C_{10}H_{12}O_{10}$ %: С 41,09; Н 4,11.

Элементарный анализ

Полученные эфиры были подвергнуты окислению азотной кислотой различной концентрации (10—54%-ной), а также в присутствии CCl_4 .

Кроме того, было исследовано окисление при помощи перманганата калия в растворе ацетона.

В результате окисления γ -хлоркротиловых эфиров целлюлозы азотной кислотой были получены продукты типа КМЦ с хорошим выходом (52—72%). Окислением моноэфира целлюлозы была получена дикарбоновая кислота, а окисление ди γ -хлоркротилового эфира целлюлозы привело к образованию трикарбоновой кислоты, которые были идентифицированы определением кислотных чисел, а также полученными данными элементарного анализа (табл. 2 и 3).

Окисление γ -хлоркротиловых эфиров целлюлозы перманганатом калия дало низкий выход КМЦ (15—24%), что объясняется сильной деструкцией макромолекулы целлюлозы. В условиях окисления разбавленной азотной кислотой, а также перманганатом калия выделена также уксусная кислота, которая была идентифицирована в виде ее серебряной соли.

Выводы. Исследована реакция 1,3-дихлорбутена-2 с алкалицеллюлозой.

Получены моно- и ди γ -хлоркротиловые эфиры целлюлозы с выходом 70-95% теории, которые описываются впервые.

Исследована реакция окисления γ -хлоркротиловых эфиров целлюлозы азотной кислотой и получены целлюлозо-гликолевые кислоты различной основности, т.е. карбоксиметилцеллюлоза.

В результате проделанной работы предложен новый путь получения КМЦ с заменой дефицитной хлоруксусной кислоты 1,3-дихлорбутеном-2.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՑ ԵՎ Թ. Ա. ԱԶԻԶՅԱՆ

Գլիկոլարթի մի քանի պարզ էֆիրների սինթեզը ցելյուլոզայի եվ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի հիման վրա

Ցելյուլոզո-գլիկոլարթթուներ՝ կամ կարբոքսիմեթիլցելյուլոզան նատրիումի աղի ձևով լայն կիրառություն է գտել ժողովրդական տնտեսության տարբեր բնագավառներում:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ստանալ կարբոքսիմեթիլցելյուլոզա, օգտագործելով հեշտ մատչելի 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը:

Ցելյուլոզայի և 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի փոխազդեցությամբ կծու նատրիումի ներկայությամբ ստացված են համապատասխան մոնո- և դի- γ -քլորկրոտիլ էֆիրները 70—95% ելքով: Այդ ցելյուլոզայի էֆիրները ենթարկվել են օքսիդացման կալիումի պերմանգանատի և ազոտական թթվի միջոցով, բայց որում մոնո- γ -քլորկրոտիլ էֆիրը տալիս է դիկարբոնաթթու, իսկ դի- γ -քլորկրոտիլ էֆիրը՝ տրիկարբոնաթթու:

Ազոտական թթվի դեպքում կարբոքսիմեթիլցելյուլոզայի ելքը կազմում է 52—72%, իսկ կալիումի պերմանգանատի դեպքում՝ 15—24%: Թթվի ցածր ելքը, երբ օքսիդացման համար օգտագործվում է կալիումի պերմանգանատը, կարելի է բացատրել նրանով, որ

վերջինս նպաստում է ցելյուլոզայի մակրոմոլեկուլի ուժեղ ղեկավարողությամբ, որը տեղի ունենում ադոտական թթվով օքսիդացման ժամանակ:

Այսպիսով առաջարկված է կարրոքսիմեթիլցելյուլոզայի ստացման նոր մեթոդ, որը փոխարինում է ղժվար մատչելի բյուր-բացախաթթուն 1,3-դիբրոքսուտեն — 2-ով:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ К. Ф. Жигач, Финкельштейн. „Химическая наука и промышленность“, № 1, стр. 76 1957. ² В. И. Исагулянц, Г. Т. Татевосян, Т. Есаян, „Успехи химии“, XIX, 6, 744 (1950) ³ Т. А. Азизян, Кандидатская диссертация, Ереван, Хим. институт АН АрмССР, 1955.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. Вартанян, С. К. Пиренян и Г. А. Мусаханян

К вопросу о механизме полимеризации ацетилена

(Представлено В. М. Тараян 4. III. 1958)

Механизм полимеризации ацетилена в винилацетилен (МВА) и высшие полимеры до настоящего времени окончательно не выяснен. Литературные данные, касающиеся этого теоретически и практически важного вопроса, противоречат друг другу (¹). Вместе с тем, согласно представлению ряда авторов (²), кислотность каталитического раствора ($\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{CuCl}$) после насыщения ацетиленом возрастает. Последнее обстоятельство было положено упомянутыми авторами в основу толкования механизма полимеризации ацетилена.

Авторы (²) не приводят экспериментальных данных, подтверждающих правильность предлагаемой ими точки зрения. Поэтому, желая внести некоторую ясность в вопрос о механизме полимеризации ацетилена, мы решили исследовать, как меняется кислотность каталитического раствора, как в процессе его приготовления, так и при дальнейшей полимеризации ацетилена.

С этой целью, еще до пропускания ацетилена, после внесения каждого из компонентов катализатора, измерялось значение рН каталитического раствора, затем через раствор пропускался ток ацетилена. По завершении процесса поглощения ацетилена рН испытуемого раствора измерялся вновь.

Во всех случаях для определения рН был применен стеклянный электрод. Измерения осуществлялись потенциометром ЛП-5. Полученные данные приведены в табл. 1.

При 70° поглощение ацетилена в растворах 1 и 2 незначительно. При этом рН этих растворов остается постоянным. В растворе 3 поглощение ацетилена также незначительно. Однако показания стеклянного электрода, опущенного в исследуемый раствор 3, подвергались заметным изменениям (см. значения потенциала стеклянного электрода в милливольтках). Эти значения соответствуют величинам рН, намного меньшим, чем 0,6, и если судить на основании показаний потенциометра, то следует прийти к заключению, что исследуемый раствор становится намного кислее раствора 1. Последнее необъяснимо, так как кислотность испытуемого раствора от добавления

хлористого аммония в заметной мере меняться не должна. По-видимому нормальное поведение стеклянного электрода, и без того уже нарушенное в растворах с $\text{pH} < 1$, еще более нарушается при одновременном наличии больших количеств хлористого аммония*.

Таблица 1

№ п/п	H_2O в мл	37% HCl в мл	NH_4Cl в г	CuCl в г	До пропуска-ния ацетилена		Пропущено C_2H_2 в л	Поглощено C_2H_2 в л	После поглоще-ния ацетилена		Температура в $^{\circ}\text{C}$
					pH	Е в мв.			pH	Е в мв.	
1	500	10	—	—	0,6	440	25	1,5	0,6	440	70
2	500	—	217,3	—	5	162	25	1,2	5	162	70
3	500	10	217,3	—	—	472	25	0,9	—	472	70
4	500	—	217,3	308,9	3,8	240	16	12	0,6	440	30
5	500	—	217,3	308,9	3,8	240	8	4,7	0,5	444	70
6	500	10	217,3	308,9	0,6	440	16	11	—	472	30
7	500	10	217,3	308,9	0,6	440	8	3,5	—	472	70
8	После регенерации ацетилена из растворов 4 и 5 $\text{pH}=3,8-4$: $E=240-230$ мв.										
9	После регенерации ацетилена из растворов 6 и 7 $\text{pH}=0,6-0,65$: $E=440-438$ мв.										

Последнее было установлено еще и другим опытом: потенциал стеклянного электрода измерялся в зависимости от количества добавляемого хлористого аммония (рис. 1); при этом оказалось, что с повышением концентрации хлористого аммония потенциал стеклянного электрода возрастает.

Добавление однохлористой меди к раствору 3 приводит к постепенному уменьшению кислотности упомянутого раствора. Последнее хорошо видно из рис. 2.

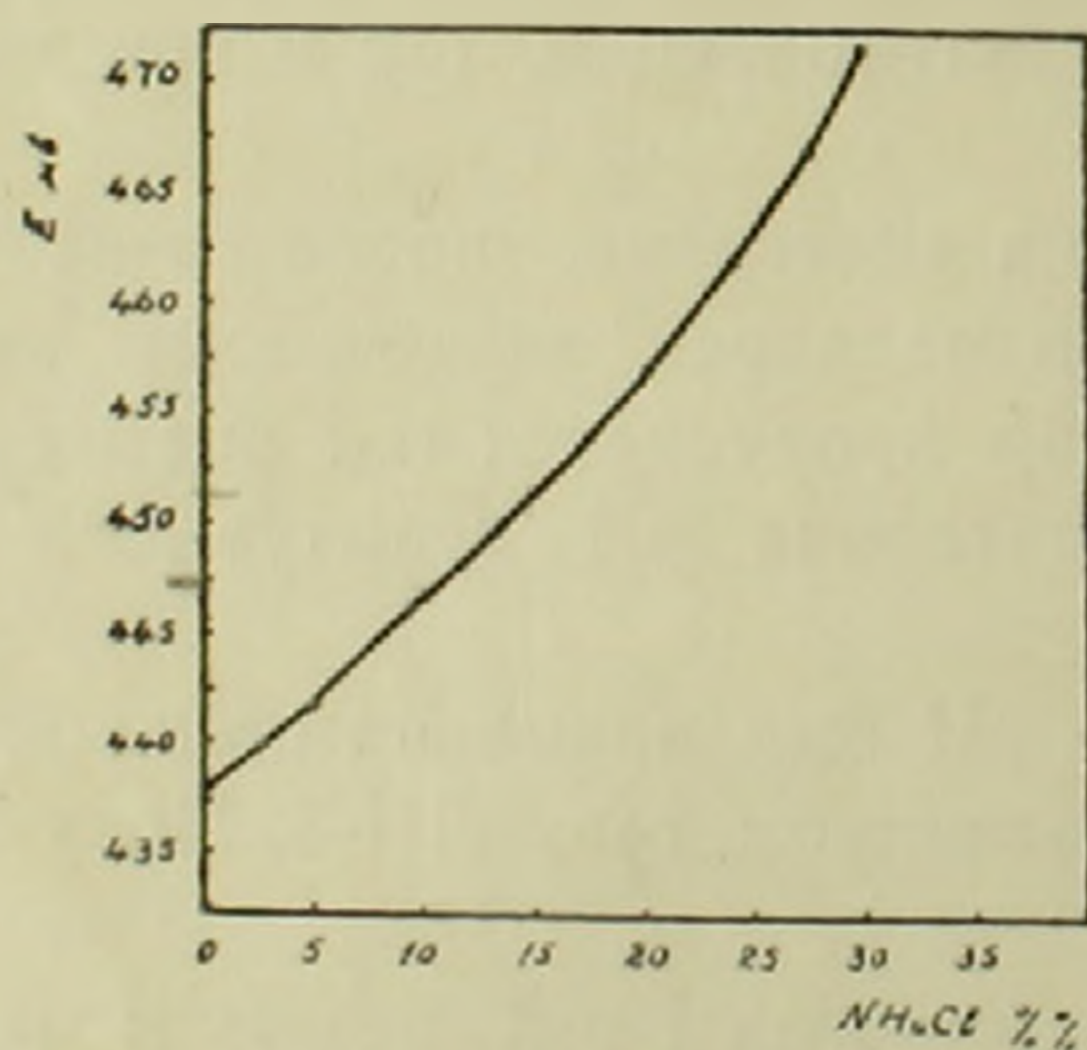


Рис. 1. Зависимость потенциала стеклянного электрода от концентрации NH_4Cl .

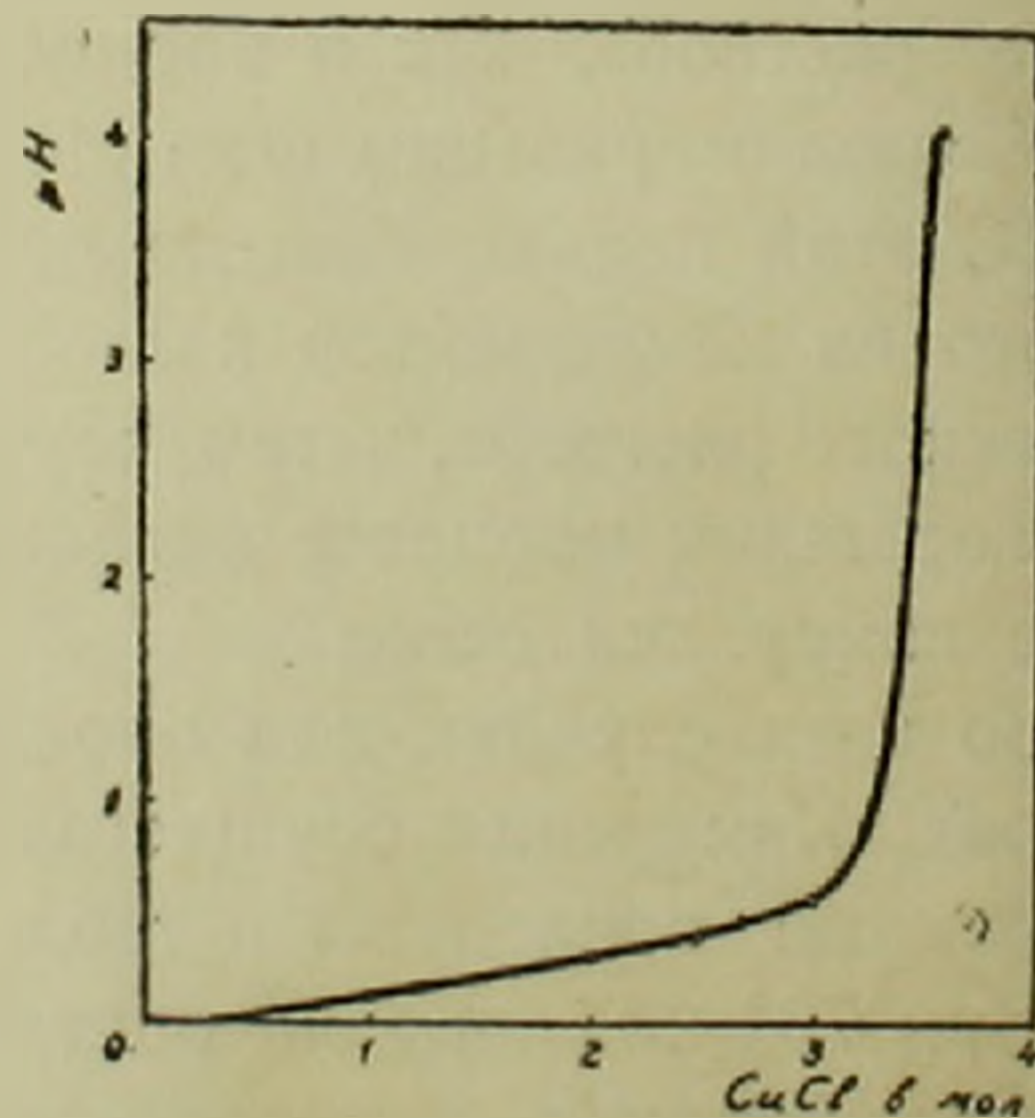


Рис. 2. Зависимость pH от концентрации CuCl .

Далее была исследована зависимость pH каталитического раствора от количества поглощенного ацетилена при температуре 30 и 70. При этом начальное значение pH каталитического раствора было 3,8

* Исходя из этого, значения pH в подобных случаях нами не приводятся, а указывается только значение потенциала стеклянного электрода в милливольтках.

(раствор 5). После поглощения при 70° 4,7 литра ацетилена (из пропущенных через раствор 8 литров) рН испытуемого раствора становится равным 0,5. В этот момент начинается реакция образования МВА. Дальнейшее пропускание ацетилена изменений в показателях стеклянного электрода не вызывает, рН остается постоянным (0,5) и после пропускания через каталитический раствор 25 литров ацетилена (рис. 1.). Аналогичное явление наблюдается и при пропускании ацетилена через раствор 4 при температуре 30° (рис. 3, кривая 2), где из пропущенных 16 литров поглотилось 12. Из последних двух опытов следует, что значение рН не находится в зависимости от количества поглощенного ацетилена, так как в одном случае каталитическим раствором поглощено 4,7 л ацетилена (при 70°), а в другом—12 л (при 30°) и значение рН в обоих случаях равно 0,5—0,6 (рис. 3, кривые 1 и 2). Раствор 6 в отличие от растворов 4 и 5 содержал 10 мл 37% HCl . Из 8 литров ацетилена, пропущенного через этот каталитический раствор при 70° , поглощается 3,5 литра, при этом потенциал стеклянного электрода достигает значения 472 мв и сохраняет это значение постоянным до конца реакции (рис. 4, кривая 1). Повторение этого опыта при 30° привело к аналогичным результатам (рис. 4, кривая 2). Из пропущенных 16 литров ацетилена поглотилось 11 литров.

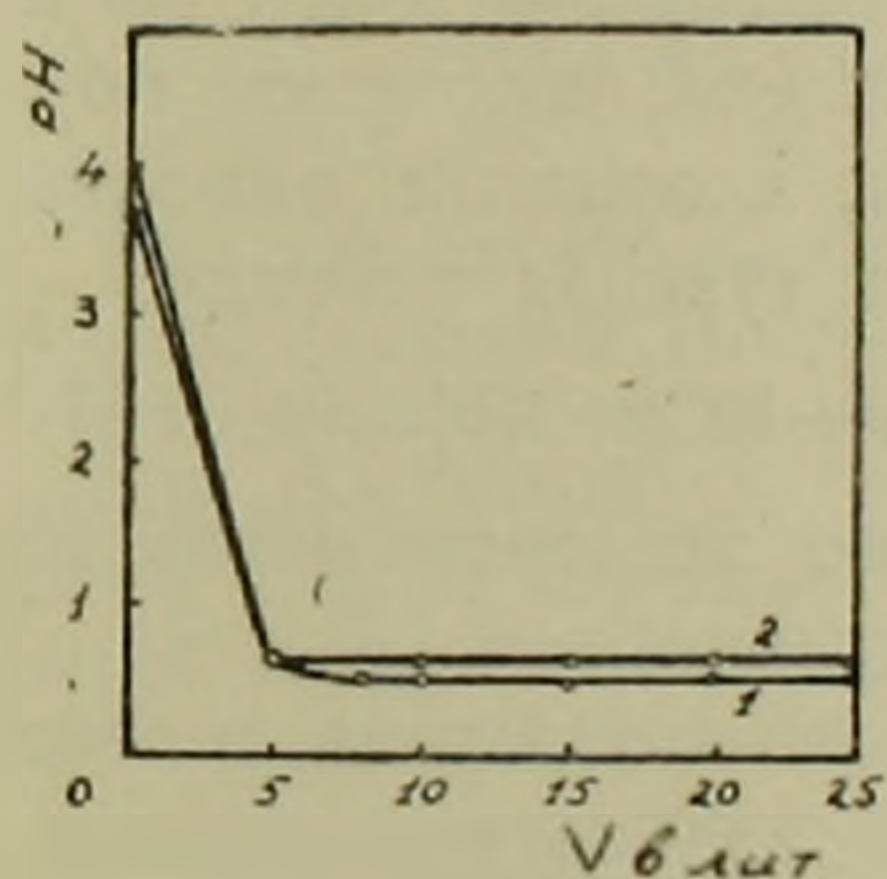


Рис. 3.

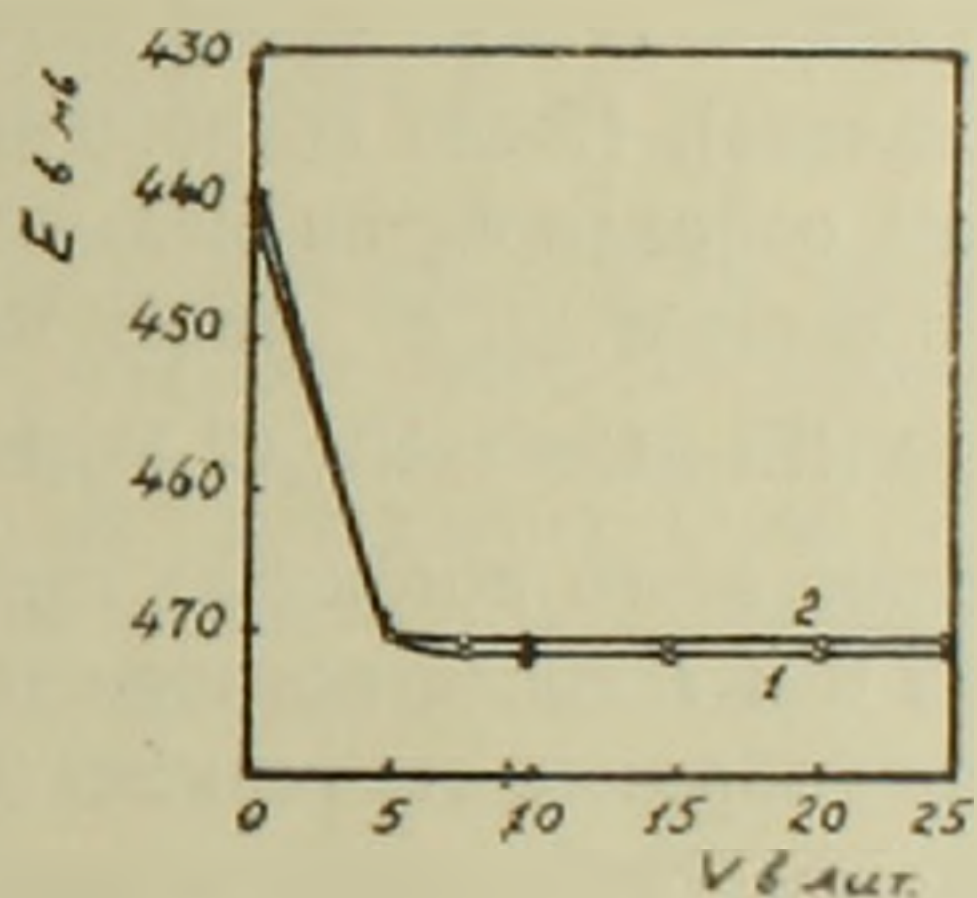


Рис. 4.

Таким образом, и при кислом катализаторе значение рН раствора не зависит от количества поглощенного ацетилена.

Далее титрованием каталитического раствора 0,5 н едким кали* было показано, что общая, т. е. титруемая кислотность испытуемого раствора после поглощения ацетилена не изменяется (табл. 2).

Наконец оказалось, что при нагревании реакционной смеси на кипящей водяной бане, т. е. после регенерации ацетилена полностью, значение рН каталитического раствора становится таким, каким было

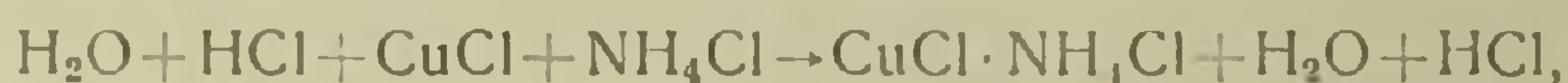
* Титрование проводили известным методом: в растворе 0,1 н соляной кислоты насыщенным хлористым аммонием. Индикатором для этой реакции является растворенный ацетилен, который в конечной точке титрования выпадает в виде окрашенного нерастворенного ацетиленида меди.

до поглощения ацетилена (табл. 1, растворы 8 и 9). Таким образом из вышеприведенных опытов следует, что кислотность испытуемого раствора или вернее потенциал стеклянного электрода повышается во всех случаях, когда в растворе катализатора, содержащем соляную

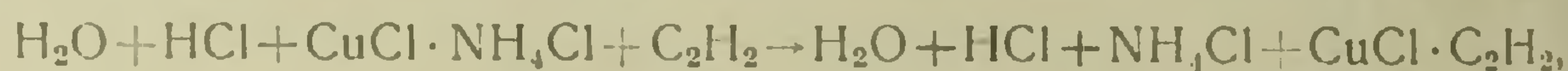
Таблица

Состав катализатора	% HCl в катализаторе		[H ⁺] г-экв/л	
	добавлено	найденно титрованием после подачи ацетилена	добавлено	найденно титрованием
1. 25г CuCl + 20г NH ₄ Cl + 0,364г HCl + 44,6 мл H ₂ O	0,364	0,362	0,154	0,153
2. " " "	0,364	0,367	0,154	0,156
3. " " " d=1,55	0,364	0,359	0,154	0,152

кислоту, появляется большое количество свободного, не связанного хлористого аммония. Так в растворе 1 после добавления NH₄Cl потенциал стеклянного электрода возрастает (раствор 3). Прибавлением однохлористой меди к этому раствору связывается хлористый аммоний:



и pH приобретает начальное значение (растворы 6 и 7 до поглощения ацетилена). После поглощения ацетилена, вследствие образования комплекса однохлористая медь-ацетилен, хлористый аммоний возвращается в раствор, т. е. имеет место следующая реакция:



и вследствие этого потенциал стеклянного электрода вновь возрастает (растворы 6 и 7 после поглощения ацетилена).

Таким образом, эта реакция должна быть обратима, и действительно, когда мы прибавляем концентрации хлористого аммония больше чем 1:1 моль (CuCl:NH₄Cl), выход реакции уменьшается, т. е. из суммарного комплекса ацетилен-однохлористая медь, вытесняется ацетилен. Следовательно, уменьшается концентрация связанного в комплексе ацетилена и в результате снижается выход реакции. Эти данные хорошо совпадают с данными Шмидта и Шумахера ⁽³⁾. Они показали, что выход реакции пропорционален растворенному ацетилену, связанному в комплексе*.

Химический институт Академии наук
Армянской ССР

* Если мы берем хлористого аммония меньше, чем 1:1 моль, тогда свободная однохлористая медь в каталитическом растворе подвергается побочным реакциям (в частности окисления) и наряду с основным продуктом МВА получают и побочные продукты.

Աղետիլեցի վերականգնողի ստացման ռեակցիայի մեխանիզմի մասին

Այս ռեակցիայի վերաբերյալ դրականությամբ մեջ գոյություն ունեցող կարծիքներն իրար հակասում են և վերջնականապես ասպարեզված չեն ⁽¹⁾: Ա. Լ. Կլեբանսկին և Օ. Ն. Զալտիկյանը ⁽²⁾ նշում են, որ Նյուլանդի կատալիտիկ լուծույթի միջով աղետիլեն անցկացնելիս լուծույթի թթվայնությունն աճում է աղետիլենի դեպքում 2 գ. էկվ., իսկ վերականգնողի դեպքում 1 գ. էկվ., չբերելով փորձի տվյալներ:

Թթվային և ոչ թթվային կատալիտիկ լուծույթի միջով աղետիլեն անցկացնելիս լուծույթի pH-ը նվազում է և 3,5—4,7 լ աղետիլեն կլանվելուց հետո, 70°-ում նրա արժեքը դառնում է հաստատուն, անկախ աղետիլենի հետագա կլանումից (տես աղ. 1 և նկ. 3 և 4): 0,5 N KOH-ի լուծույթով կատալիտիկ լուծույթը տիտրելիս, որտեղ ինդիկատոր հանդիսանում է լուծված աղետիլենը, ծախսվում է այնքան հիմք, որքան պահանջվում է սկզբնական կատալիտիկ լուծույթը չեղոքացնելու համար (տես աղ. 2):

Խիտ և բազմակուսպոնենտ լուծույթների pH-ը 11-5 պոտենցիոմետրի միջոցով ապակյա էլեկտրոդով չափելիս ստացվում են անուսի աղյուսներ (տես նկ. 1):

Կատալիտիկ լուծույթում յուրաքանչյուր կոմպոնենտի ազդեցությունը pH-ի արժեքի վրա ցույց է տրված 1 աղյուսակում:

Հավանաբար երբ ավելացվում է CuCl , կատալիտիկ լուծույթում գոյանում է $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ անօրգանական կոմպլեքսը, որի հետևանքով pH-ի արժեքը համընկնում է աղ. 1-ի 1-ին լուծույթի pH-ի հետ: Աղետիլեն անցկացնելուց հետո առաջանում է $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CuCl}$ կոմպլեքսը և ստացվում են աղ. 1-ի 3-րդ լուծույթի տվյալները: Տարացնելով այս վերջինը, քայքայվում է $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CuCl}$ կոմպլեքսը, որից աղետիլենը լրիվ հեռանում է, որի հետևանքով նորից գոյանում է $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ կոմպլեքսը և լուծույթի pH-ը ստանում է իր սկզբնական արժեքը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Ю. Ньюленд, В. Калкот, Ф. Даунинг и А. Картер, J. Am. Chem. Soc. 53 4197 (1931); А. Е. Фаворский, „Изв. АН СССР“, ОХН, 579 (1937); С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, ДАН Арм ССР., XXIII, № 1 (1956); А. Л. Клебанский, Л. Цурих, Н. М. Долгопольский, „Изв. АН СССР“, ОМЕН, 2, 189—226 (1935); О. А. Чалтыкян, ЖОХ, 18, 1626 (1948). ² О. А. Чалтыкян, ЖОХ, 18, 1626 (1948); А. Л. Клебанский, Н. М. Долгопольский, З. Ф. Доблер, ДАН 114, № 2, 323 (1957). ³ Г. Шмидт и Г. Шумахер, Z. Elektrochemische, 45, 503—17 (1939).

БИОХИМИЯ

Г. В. Камалян, М. Г. Гаспарян и Л. В. Давтян

Действие некоторых биогенных аминов и их производных
 на процессы фосфорилирования и окислительного
 фосфорилирования в организме

Сообщение I. Действие коламина на фосфорилирование и окислительное
 фосфорилирование в мышцах и печени крыс

(Представлено Г. Х. Бунятяном 10. III. 1958)

Общеизвестно, что на процессы распределения фосфора между органами и выделения его из организма влияют различные факторы.

Нами установлено, что под влиянием коламина реабсорбция фосфора усиливается в почечных канальцах, в результате чего количество фосфора уменьшается в моче и увеличивается в крови (¹).

Одновременно было установлено, что под действием коламина повышается активность как общего фосфора, так и его фракций в ряде органов крыс и баранов, в частности, повышается активность фосфолипидов в печени, почках и кишечнике и АТФ в печени и сердце (²).

С другой стороны, нами было показано активное участие коламина как при самоокислении жиров, жирных кислот, так и в окислительных процессах переживающей ткани крыс и морских свинок (^{3, 4, 5}).

Учитывая вышесказанное, а также предыдущие данные нашей лаборатории об активной роли коламина в ряде биохимических и физиологических процессов (⁶⁻⁹), мы задались целью изучить характер действия коламина и его производных на процессы фосфорилирования и окислительного фосфорилирования в организме.

В настоящей работе приводятся данные, полученные нами в отношении влияния коламина на распад гликогена и процессы фосфорилирования в мышцах и печени.

Методика. Объектом исследования служили белые крысы в возрасте 3—4 месяцев, содержащиеся на общей пище. Постановка опытов определения фосфорных соединений была следующая: крысы погру-

жались в жидкий воздух, затем извлекались печень, мышцы, которые замораживались жидким воздухом и растирались в порошок. Экстракция производилась двукратным объемом 5% трихлоруксусной кислоты в течение 15—20 минут при охлаждении. Белки удалялись центрифугированием. В центрифугате определялся общий, кислоторастворимый фосфор, после чего добавлялась гидроокись бария, делались барийнерастворимая и барийрастворимая фракции, в которых определяли ряд компонентов в точных навесках.

Помимо этого определялся общий фосфор ткани, липонидный фосфор, гликоген и фермент фосфорилаза. Использовались методики, описанные в руководстве Н. И. Мешковой и С. Е. Северина (¹⁰). Животным до опыта внутрибрюшинно вводился коламин в виде коламингидрохлорида, который готовился перед опытом. Одной группе коламингидрохлорид вводился за 1 час до опыта, второй—за 3 часа и третьей группе—за 5 часов. Испробованы были две дозы коламина—5 и 10 мг на 1 кг веса.

В первой серии опытов мы заинтересовались влиянием коламина на активность фермента фосфорилазы. Активность фермента определялась по нарастанию количества глюкозо-6 фосфата.

Результаты наших опытов, проведенных *in vitro*, показали, что под действием коламина активность фосфорилазы повышается. Так, средние данные показали, что в контроле количество глюкозо-6 фосфата в результате распада гликогена составило 3,2 мг% фосфора, а в опытных—4,3 мг%.

Во второй серии опытов было интересно установить действие коламина на количественные сдвиги гликогена в мышцах и печени. Результаты указанных исследований отображены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние коламина на количество гликогена

Ткань	Количество коламина в мг/кг	Время опыта	Количество гликогена в 100 мг ткани
Мышца	5	Контроль	0,37
		через 1 час	0,27
		через 3 часа	0,30
Печень	5	Контроль	0,66
		через 1 час	0,65
		через 3 часа	0,75

Как видно из таблицы, под действием коламина количество гликогена в мышцах уменьшается, а в печени увеличивается на третьем часу.

В третьей серии опытов нас интересовало действие коламина на общий и липонидный фосфор в печени и мышцах. Результаты указан-

ных исследований, отображенные в табл. 2, показали, что как общий, так и липондный фосфор под влиянием коламина в мышцах уменьшается, а в печени, наоборот, увеличивается.

Таблица 2
Влияние коламина (5 мг/кг) на количество общего и липондного фосфора

Ткань	Время опыта	Количество общего фосфора в мг	Количество липондного фосфора в мг
Мышца	Контроль	5,6	5,70
	через 1 ч.	4,3	1,63
	через 3 ч.	4,2	2,35
Печень	Контроль	5,7	4,20
	через 1 ч.	10,8	7,60
	через 3 ч.	6,5	5,10

В четвертой серии опытов изучался общий кислоторастворимый фосфор. Как показывают данные, приведенные в табл. 3, под действием коламина в мышцах количество кислоторастворимого фосфора в первые часы несколько увеличивается; двукратные дозы коламина, наоборот, вначале уменьшают, а затем увеличивают его количество, в печени же под действием 5—10 мг/кг коламина количество кислоторастворимого фосфора увеличивается.

Таблица 3
Влияние коламина на количество кислоторастворимого фосфора (средние данные)

Ткань	Количество введенного коламина в мг/кг	Время опыта	Количество кислоторастворимого фосфора в мг
Мышца	5	Контроль	1,05
		через 1 ч.	1,5
		через 3 ч.	0,60
		через 5 ч.	0,9
Печень	5	Контроль	1,1
		через 1 ч.	1,15
		через 3 ч.	1,2
		через 5 ч.	1,6

В последующих исследованиях мы заинтересовались изучением фракций фосфорных соединений в печени и мышцах. При этом были определены фосфор барийнерастворимой фракции, а также неорганический фосфор, креатинфосфат, аденозинтрифосфат—АТФ. В барийрастворимой фракции определяли фосфор фосфопировиноградной кислоты—ФПВК и фосфотриозы.

Данные, полученные в этих опытах, отображены в табл. 4 и 5.

Как видно из данных табл. 4, в мышцах и печени под влиянием коламина (5 мг/кг) количество фосфора, креатинфосфата и АТФ увеличивается, а неорганический фосфор имеет тенденцию к уменьшению.

Таблица 4

Барийнерастворимая фракция. Изменения фосфорных соединений (в мг) в печени и в мышцах под влиянием коламина (5 мг/кг), (средние данные)

Ткань	Время опыта	Фосфор б/нераств. фракции	Неорганический фосфор	Креатинфосфат	АТФ
Мышца	Контроль	1,05	1,22	0,065	0,05
	через 1 ч.	1,9	1,15	0,07	0,065
	через 3 ч.	1,6	1,25	0,08	0,095
	через 5 ч.	—	1,2	0,07	0,095
Печень	Контроль	0,47	0,5	0,045	0,015
	через 1 ч.	0,6	0,5	0,045	0,035
	через 3 ч.	0,6	0,45	0,26	0,073
	через 5 ч.	0,57	0,35	0,5	0,060

Данные табл. 5 показывают, что под действием коламина (5 мг/кг) фосфор барийрастворимой фракции и количество фосфопировиноградной кислоты несколько увеличивается в мышцах. В печени же количество фосфора этой фракции почти не меняется, а количество фосфопировиноградной кислоты увеличивается. Количество фосфотриозы в мышцах уменьшается.

Таблица 5

Барийрастворимая фракция. Изменения фосфорных соединений (в мг) под действием коламина (5 мг/кг) (средние данные)

Ткань	Время опыта	Фосфор б/р фракции	ФПВК	Фосфотриозы
Мышца	Контроль	1,05	0,22	0,2
	через 1 ч.	1,1	0,45	0,55
	через 3 ч.	2,6	0,5	0,115
	через 5 ч.	1,5	0,4	0,105
Печень	Контроль	0,8	0,04	0,035
	через 1 ч.	0,9	0,025	0,03
	через 3 ч.	0,8	0,065	0,025
	через 5 ч.	0,65	0,065	0,035

Основываясь на полученном фактическом материале, мы считаем возможным прийти к следующим выводам.

1. Под действием коламина усиливается активность фермента фосфорилазы.

2. Количество гликогена в условиях действия 5 мг/кг коламина уменьшается в мышцах и увеличивается на третьем часу в печени крысы.

3. Количество общего и липоидного фосфора в мышцах уменьшается (через 1—3 часа), в печени увеличивается.

4. Под действием 5 мг/кг коламина кислоторастворимый фосфор в мышцах уменьшается, в печени же увеличивается.

5. В барийнерастворимой фракции под действием 5 мг/кг коламина в мышцах фосфор увеличивается, неорганический фосфор имеет тенденцию к уменьшению, креатинфосфат и АТФ увеличивается. В печени фосфор увеличивается, неорганический фосфор уменьшается, креатинфосфат почти не изменяется, а АТФ увеличивается.

6. В условиях действия коламина 5 мг/кг в барийрастворимой фракции в мышцах увеличивается фосфор и количество фосфоиноградной кислоты, а фосфотриозы незначительно уменьшаются. В печени фосфор этой фракции и фосфотриозы не изменяются, а ФПВК увеличивается.

Увеличение количества АТФ в печени и в мышцах, креатинфосфата в мышцах, с одной стороны, и уменьшение фосфолипидов в мышцах—с другой, дают основание предполагать участие коламина в переносе фосфорной кислоты в указанных органах. Исследования по подробному изучению механизма действия коламина и его производных на процессы фосфорилирования и образования АТФ и креатинфосфата находятся в стадии разработки.

Ереванский зоотехническо-
ветеринарный институт

Գ. Ո. ՔՍՄԱԼՅԱՆ Մ. Գ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ ԷՎ Լ. Վ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Մի քանի բիոգեն ամինների և նրանց ածանցյալների ազդեցությունը ֆոսֆորացման և օքսիդո-ֆոսֆորացման պրոցեսների վրա օրգանիզմում

Հաղորդում 1: Կոլամինի ազդեցությունը ֆոսֆորացման և օքսիդո-ֆոսֆորացման վրա, սպիտակ մկների մկաններում և լյարդում:

Մեր նախորդ աշխատանքներում պարզվել է, որ կոլամինի ազդեցությամբ ֆոսֆորի ռեաբսորբիան երիկամներում ուժեղանում է, որի հետևանքով ֆոսֆորի բանակն իջնում է մեղի մեջ և ավելանում արյան մեջ: Միաժամանակ հաստատված է, որ կոլամինի ազդեցությամբ ավելանում է ինչպես ընդհանուր ֆոսֆորի բանակը նույնպես և նրա ֆրակցիաները սպիտակ մկների որոշ օրգաններում:

Հատկապես ավելանում է ֆոսֆոլիպիդների ֆրակցիան լյարդում, երիկամներում, աղիներում: Աղենոգին երեք ֆոսֆատի բանակն ավելանում է լյարդում և սրտում:

Տվյալ աշխատանքում մենք ուսումնասիրել ենք կոլամինի ազդեցությունը ֆոսֆորացման պրոցեսների վրա մկաններում և լյարդում: Նյնելով ստացված տվյալներից մենք նախազոր ենք համարում հանդել հետևյալ նախնական եզրակացություններին.

1. Կոլամինի ազդեցությամբ ուժեղանում է ֆոսֆորիլազա ֆերմենտի ակտիվությունը, իսկ գլիկոգենի բանակը քչանում է մկաններում:

2. Ընդհանուր լիպոիդ ֆոսֆորի բանակը մկաններում իջնում է, իսկ լյարդում ավելանում:

3. Մկաններում բարիումում լուծվող ֆրակցիայում կոլամինի ազդեցությամբ ընդհանուր ֆոսֆորը ավելանում է, անօրգանական ֆոսֆորի բանակը որոշ չափով իջնում է, իսկ կրեատին ֆոսֆատի բանակը ավելանում է:

Լյարդում ընդհանուր ֆոսֆորի և աղենոցին երեք ֆոսֆատի քանակն ավելանում է իսկ անօրգանական ֆոսֆատը քչանում:

4. Բարիումում լուծվող ֆրակցիայի մեջ մկաններում ավելանում է ընդհանուր ֆոսֆորի և ֆոսֆոպիրոսպատացիայի քանակը:

Լյարդում ավելանում է միայն ֆոսֆոպիրոսպատացիայի քանակը:

Աղենոցին երեք ֆոսֆատի ավելացումը լյարդում և մկաններում, կրեատին ֆոսֆատի ավելացումը մկաններում մի կողմից, իսկ ֆոսֆոլիպիդների սպակասումը մկաններում մյուս կողմից, թույլ են տալիս հնթադրել, որ կոլամինը մասնակցում է ֆոսֆորական թթվի փոխադրման պրոցեսներին:

Ֆոսֆորացման պրոցեսների վրա կոլամինի և նրա ածանցյալների ազդեցության մեխանիզմի պարզաբանման հարցը դնվում է մշակման փուլում:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Г. В. Камалян, Г. В. Барсегян, Труды Ереванского зоопетинститута, вып. 20, стр. 9—15, 1956. ² Г. В. Камалян, Тезисы доклада на I Закавказском съезде физиологов, биохимиков, фармакологов, стр. 116—118, 1956. ³ Г. В. Камалян, ДАН АрмССР, VIII, 1 (1948). ⁴ Г. В. Камалян, Труды Ереванского зооветинститута, XI, 1949. ⁵ Г. В. Камалян, АН СССР, Биохимия, т. 18, вып. 2 (1953). ⁶ Г. В. Камалян, „Известия АН АрмССР“. Серия биол. н., IV, 6 (1951). ⁷ Г. В. Камалян, А. А. Мнацаканян, ДАН АрмССР, т. XV, № 4 (1952). ⁸ Г. В. Камалян, ДАН АрмССР, т. XII] (1951). ⁹ Г. В. Камалян, А. А. Мнацаканян, С. М. Араксян и С. К. Хачатрян, Труды Ереванского зооветинститута, вып. 17, стр. 169—177 (1954). ¹⁰ Н. П. Мешкова, С. Е. Северин, Практикум по биохимии животных, 1950, Госиздат „Советская наука“.

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

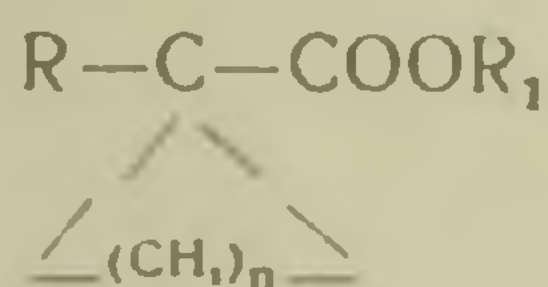
А. Л. Мнджоян, академик АН Армянской ССР, Г. Т. Татевосян и С. Г. Агбальян

Исследование в области производных замещенных
 уксусных кислот

Сообщение XIV. Аминоэфиры 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты

(Представлено 2. II. 1958)

Исходя из высокой спазмолитической активности производных уксусных кислот, рядом авторов (1—3) были синтезированы амино-эфиры замещенных уксусных кислот, в которых α-углеродный атом кислоты является частью полиметиленового кольца



В 1947 году Тильфорд, Кампен и Шелтон (4) синтезировали обширный ряд эфиров циклоалканкарбоновых кислот. Наиболее активными из них были эфиры 1-замещенных циклоалкан-1-карбоновых кислот, имеющие от четырех до шести углеродных атомов в карбоциклическом ядре; R и R₁ варьировались довольно широко.

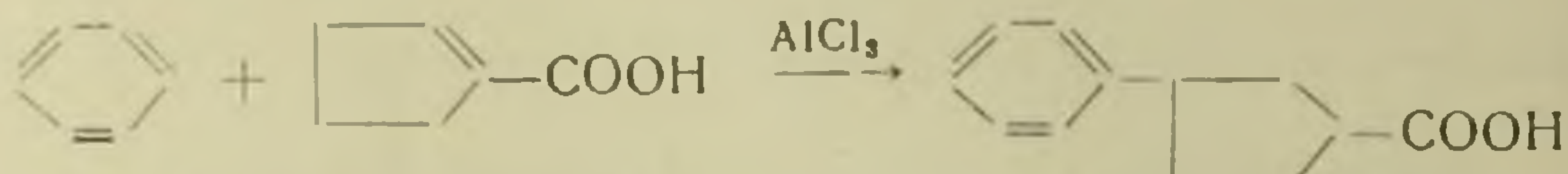
Наиболее эффективным препаратом оказался хлоргидрат диэтил-аминоэтилового эфира 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты (пентафен). Выявилось, что замещения в его фенильном ядре недостаточно повышают или даже снижают спазмолитическую активность. Изменение аминоспиртовых компонентов приводит к некоторым колебаниям спазмолитической активности. Однако на основании имеющих немногочисленных и разрозненных данных трудно сделать какие-либо выводы относительно влияния величины и строения аминоспиртовой части молекулы на спазмолитическую активность аминоэфиров 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты.

Для того, чтобы выяснить влияние „утяжеления“ и изменения строения аминоспиртовой части молекул аминоэфиров данного ряда на их спазмолитическую активность, было решено синтезировать ряд новых, а также повторить синтез нескольких известных аминоэфиров 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты.

Первоначально было решено синтезировать 1-фенилциклопентан-1-карбоновую кислоту по методике, ранее разработанной нами для

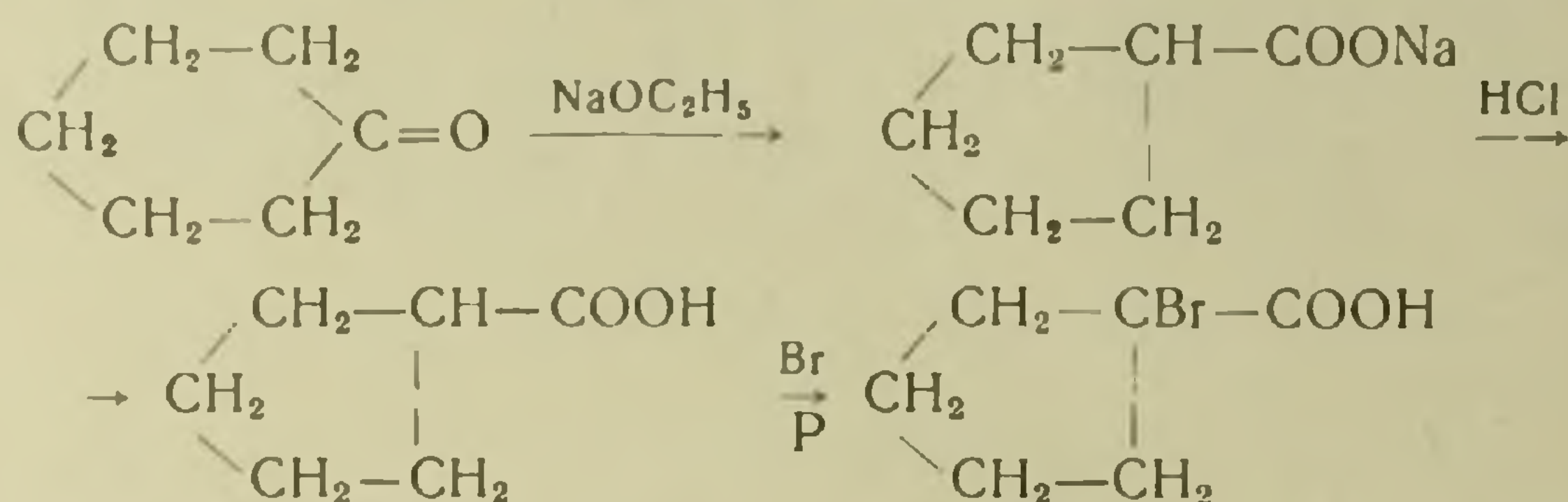
получения гомологического ряда диалкилфенилуксусных кислот (⁵), т. е. конденсацией соответствующей бромкислоты с бензолом в условиях реакции Фриделя-Крафтса.

Реакция между бензолом и циклопентен-1-карбоновой кислотой была изучена в 1935 году Неницеску и Гават (⁶), которые сообщили, что в присутствии хлористого алюминия в мягких условиях происходит миграция двойной связи и образование 3-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты.

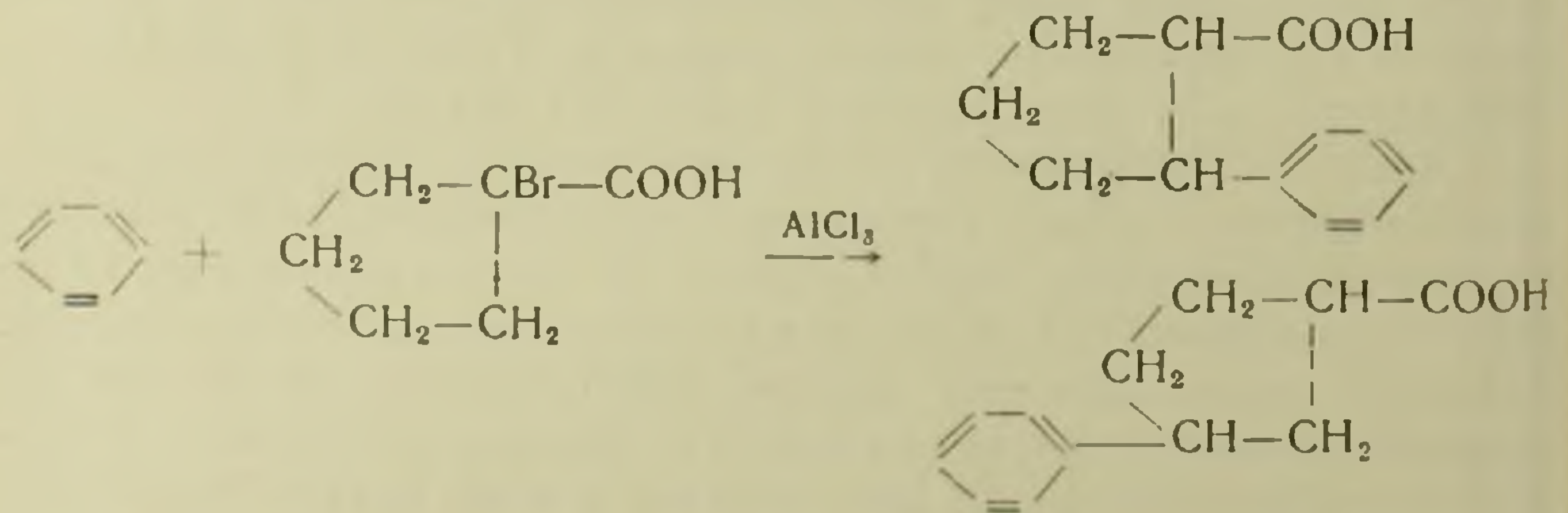


Позже Бэкер и Лидс (⁷) нашли, что в жестких условиях (при кипячении бензола) могут образоваться различные продукты, в том числе 2- и 3-фенилциклопентан-1-карбоновые кислоты.

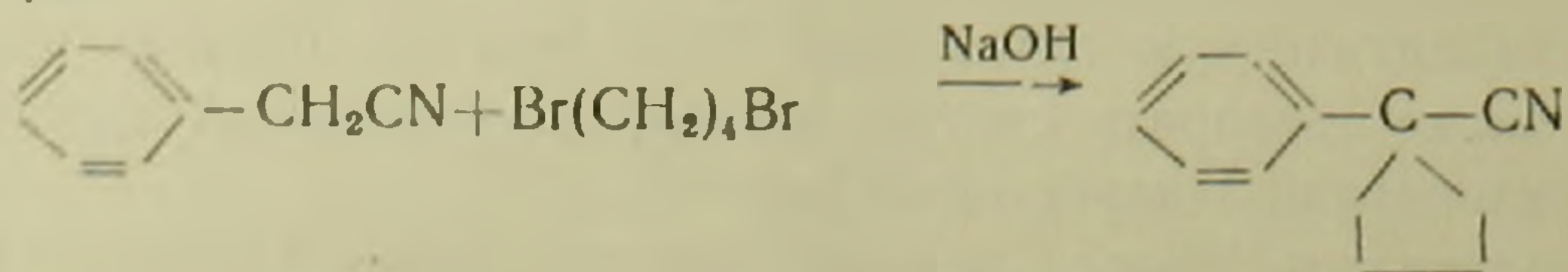
Выяснилось, что при конденсации бензола с 1-бромциклопентан-1-карбоновой кислотой, синтезированной по следующей схеме



под влиянием хлористого алюминия также происходит миграция атома брома и вследствие этого образуется смесь изомерных кислот

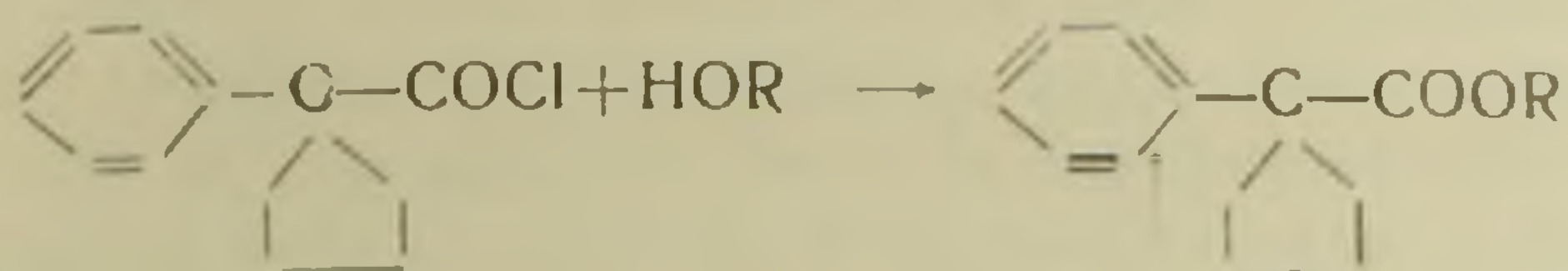


Исходная 1-фенилциклопентан-1-карбоновая кислота была получена по методике, разработанной во ВНИХФИ и заключающейся в алкилировании цианистого бензила 1,4-дибромбутаном в присутствии едкого натра, в отличие от Гейса (⁸), проводящего алкилирование амидом натрия,



с последующим омылением нитрила в кислоту.

Описанные в данном сообщении аминоксифры синтезированы конденсацией хлорангидрида 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты с соответствующими аминокспиртами, полученными по известным в литературе методикам.



Пентафен был получен ранее, переэтерификацией этилового эфира 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты с диэтиламиноэтанолом (4), а также взаимодействием кислоты с хлоридом аминокспирта в присутствии едкого натра.

Экспериментальная часть. Взаимодействие 1-бромциклопентан-1-карбоновой кислоты с бензолом. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 64 г (0,33 моля) 1-бромциклопентан-1-карбоновой кислоты с т. пл. 70° (8) в 300 мл абсолютного бензола и при охлаждении холодной водой и перемешивании прибавляют в несколько приемов 88,1 г (0,66 моля) хлористого алюминия. После десятичасового кипячения на водяной бане и обычной обработки полученное вещество перегнано в вакууме. Получено 23 г продукта, кипящего в интервале 166—176°/4 мм. После второй перегонки получено 14 г вещества с т. кип. 166—168°/4 мм.

d_4^{20} 1,1126; n_D^{20} 1,5410.

MR_D найдено 53,71

вычислено 53,35

0,1184 г вещества: 0,3304 г CO_2 ; 0,0800 г H_2O .

Найдено %: С 76,10; Н 7,50

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено %: С 75,77; Н 7,42

Молекулярная рефракция и анализ соответствуют элементарному составу 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты, однако по литературным данным эта кислота кристаллическая (т. пл. 158—159°), а полученный нами продукт — жидкость, частично закристаллизовавшаяся при длительном стоянии.

Амид кислоты, имеющей состав $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Амид получен взаимодействием бензольного раствора хлорангидрида кислоты с газообразным аммиаком. Выпавшее кристаллическое вещество перекристаллизовано из воды; т. пл. 115°, что, согласно литературным данным, соответствует точке плавления смеси амидов 2- и 3-фенилциклопентан-1-карбоновых кислот (7).

2,040 мг вещества: 0,157 мл N_2 (24°, 660,3 мм)

Найдено %: N 7,68,

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$. Вычислено %: N 7,40.

Нитрил 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты. В однулитровую четырехгорлую колбу, снабженную механической мешал-

кой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, загружают 180 г измельченного едкого натра и 164 г перегнанного цианистого бензила, затем перемешивают. При температуре 20—25° прикапывают 300 г 1,4-дибромбутана с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50—55°. Через 30 минут после окончания прибавления 1,4-дибромбутана начинают поднимать температуру реакционной смеси и за час доводят до 80—90°; при этой температуре выдерживают ее 8—10 часов. Затем, охладив реакционную массу до 30—35°, добавляют в колбу 150 мл воды и 150 мл дихлорэтана, перемешивают и переносят в делительную воронку.

Верхний дихлорэтановый слой отделяют, а воднощелочной экстрагируют 3 раза дихлорэтаном порциями по 50 мл. Дихлорэтановые экстракты промывают 2—3 раза водой до исчезновения щелочной реакции на фенолфталеин и сушат над прокаленным сернокислым натрием. При перегонке в вакууме получают 190 г (80,1%) нитрила с т. кип. 135—142°/10 мм.

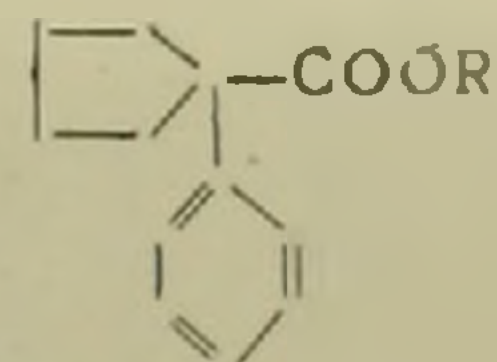
1-Фенилциклопентан-1-карбоновая кислота. В 1-литровый автоклав из нержавеющей стали, снабженный мешалкой и термометром, загружают 60 г нитрила 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты и 600 мл 20% едкого кали. Нагревают реакционную массу до 130—140° и выдерживают ее при перемешивании от 20 до 24 часов. Затем автоклав охлаждают, содержимое переносят в делительную воронку (жидкость не должна расслаиваться) и экстрагируют дихлорэтаном следы неомыленного нитрила и амида. Водный раствор калиевой соли 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты подкисляют до кислой реакции на конго. Выпадает кислота в виде белого кристаллического осадка, который через 5—6 часов отфильтровывают и отмывают водой до исчезновения кислой реакции на конго.

Выход 60 г (90%); т. пл. 155—157°. Полученная кислота достаточно чиста для получения хлорангидрида.

Хлорангидрид 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, помещают 42,5 г (0,25 моля) 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты и 31,2 г (0,26 моля) хлористого тионила в 100 мл абсолютного бензола. После шестичасового кипячения, обычной обработки и перегонки в вакууме получено 42 г (80,6%) хлорангидрида с т. кип. 115°/6 мм.

Взаимодействие хлорангидрида 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты с аминспиртами. В круглодонную колбу, снабженную холодильником с хлоркальцевой трубкой, помещают 10,4 г (0,05 моля) хлорангидрида 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты в 50 мл абсолютного бензола.

К раствору хлорангидрида медленно прибавляют 0,06 моля аминспирта в 20 мл абсолютного бензола. Реакционную массу кипятят 8—10 часов, охлаждают и обрабатывают насыщенным раствором соды, после чего несколько раз экстрагируют эфиром для извлечения аминноэфира. Соединенные экстракты сушат над прокаленным сульфатом



R	Выход в %	Точка кипения в °C	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з в %						Температура плавления солей в °C			
						вычислено	найдено	N		C		H		хлорид-ратов	иодметилатов	иодэтилатов	нитратов
								вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено				
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	92,0	150	4	1,0366	1,5123	75,88	75,69	5,36	5,04	73,53	73,41	8,10	8,56	116—117	176	106—107	101 103
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	88,6	166—168	7	1,0358	1,5150	85,12	84,25	4,84	4,72	74,69	74,79	9,40	9,30	145	136	—	123—124
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	84,3	162—163	4	1,0257	1,5100	80,50	80,30	5,08	5,40	74,14	74,32	9,11	9,37	138	177	132	127
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	81,2	168	4	1,0190	1,5093	89,74	88,96	4,62	4,28	75,21	75,16	9,64	9,54	138—139	99—100	—	117
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	87,7	168—170	4	1,0067	1,5040	85,12	85,13	4,84	4,70	74,69	74,45	9,40	9,72	140	186	156—157	105—107
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	72,4	179	5	0,9920	1,5005	94,35	94,50	4,41	4,33	75,68	75,39	10,15	9,69	116	127	—	125

$\begin{array}{c} \text{—CH—CH—CH}_2\text{—N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \end{array}$	66,0	156	3	0,9991	1,5030	89,74
$\begin{array}{c} \text{—CH—CH—CH}_2\text{—N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \end{array}$	62,0	171	3	0,9877	1,4990	98,97
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—CH}_2\text{—C—CH}_2\text{—N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	78,5	176—177	5	—	—	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—CH}_2\text{—C—CH}_2\text{—N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	75,0	180	3	—	—	—
$\text{—CH} \left(\text{CH}_2\text{—N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2$	76,0	185—186	4	1,0133	1,5060	93,67
$\text{—CH} \left(\text{CH}_2\text{—N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_2$	64,0	193—194	3	0,9929	1,5015	112,15

89,78	4,62	4,39	75,21	75,26	9,64	9,56	115	—	—	86—87
98,54	4,22	4,01	76,08	76,31	10,03	9,76	109—110	—	110	79—80
—	4,62	4,75	75,21	75,48	9,64	9,51	141	134—135	86	85—86
—	4,22	4,38	76,08	75,98	10,03	10,01	119	135	140	—
93,37	8,80	8,98	71,64	71,53	9,56	9,42	226	223—225	—	—
111,23	7,48	7,72	73,76	73,85	10,23	9,76	125—126	140—141	135—136	—

натрия, отгоняют растворитель и перегоняют в вакууме. Выходы и температуры кипения полученных аминоэфиров приведены в прилагаемой таблице.

Необходимые для биологических испытаний четвертичные соли, хлоргидраты и цитраты получены по той же методике, что и в сообщении IX ⁽⁶⁾.

Выводы: 1. Осуществлен синтез ряда новых, а также ранее описанных аминоэфиров 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты с целью сравнительного фармакологического изучения их спазмолитической активности в зависимости от изменения аминоспиртового компонента.

2. Выяснено, что взаимодействие 1-бромциклопентан-1-карбоновой кислоты с бензолом в условиях реакции Фриделя-Крафтса сопровождается изомеризацией и приводит к образованию смеси изомерных 2- и 3-фенилциклопентан-1-карбоновых кислот.

3. Аминоэфиры 1-фенилциклопентан-1-карбоновой кислоты получены конденсацией хлорангида кислоты с соответствующими аминоспиртами.

Институт тонкой органической химии
Академии наук Армянской ССР

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ ԵՎ Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ

Հետազոտությունը առնչությամբ քաղցրաբույսերի ածանցյալների բնագավառում

Հաղորդում XIV: 1-ֆենիլցիկլոպենտան-1-կարբոնաթթվի ամինոէսթերները:

1-ֆենիլցիկլոպենտան-1-կարբոնաթթվի ամինոէսթերների ամինոսպիրտային մասի «ծանրացման» և նրա կառուցվածքի փոփոխման ազդեցությունն սպազմոլիտիկ ակտիվության վրա պարզելու նպատակով սինթեզված են այդ թթվի մի շարք ամինոէսթերներ, որոնցից մի քանիսը նկարագրված են հղել դրականությամբ:

Փորձ է կատարված սինթեզել 1-ֆենիլցիկլոպենտան-1-կարբոնաթթուն 1-բրոմ-ցիկլոպենտան-1-կարբոնաթթվի փոխազդեցությամբ բենզոլի հետ ֆրիդել-Крафтսի առաջադրված պայմաններում: Պարզված է, որ փոխազդեցության ընթացքում բրոմցիկլոպենտան կարբոնաթթուն ենթարկվում է իզոմերիզացման, որի հետևանքով զոյանում է 2- և 3-ֆենիլցիկլոպենտան-1-կարբոնաթթուների խառնուրդ:

Ելանյութ հանդիսացող 1-ֆենիլցիկլոպենտան-1-կարբոնաթթուն սինթեզված է ВНИИХФИ-ում մշակված եղանակով բենզիլցիտանիդի կոնդենսացումով 1,4-դիբրոմբուտանի հետ և ստացված նիտրիլի հիդրոլիզով: Այդ թթվի բլորանհիդրիդի փոխազդեցությամբ մի շարք ամինոսպիրտների հետ ստացված են ազդեցական նկարագրված ամինոէսթերները: Սինթեզված ամինոէսթերների բնորոշման և բիոլոգիական ուսումնասիրության համար ստացված են նրանց բլորհիդրատները, ցիտրատները և շորրորդային աղերը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ М. Рубин, Г. Вышинский, J. Am. Chem. Soc. 68, 828 (1946). ² А. В. Вестон, J. Am. Chem. Soc. 68, 2345 (1946). ³ Р. Доменьеэ, Schweiz. med. Wochenschr., 76, 1282 (1946). ⁴ К. Г. Тильфорд, М. И. Ван-Кампен, Р. С. Шелтон, J. Am. Chem. Soc. 69, 2902 (1947). ⁵ А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, С. Г. Азбалак, ДАН АрмССР. XXV, 11 (1957). ⁶ К. Д. Неницеску, И. Г. Гават, Lieb. Ann. 519, 260 (1935). ⁷ В. Бэкер, В. Г. Лидс, J. Chem. Soc. 974 (1956). ⁸ Ф. Г. Гейс, J. Am. Chem. Soc. 56, 715 (1934).

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. Мнджоян, академик АН Армянской ССР, и А. А. Ароян

Исследование в области производных фурана

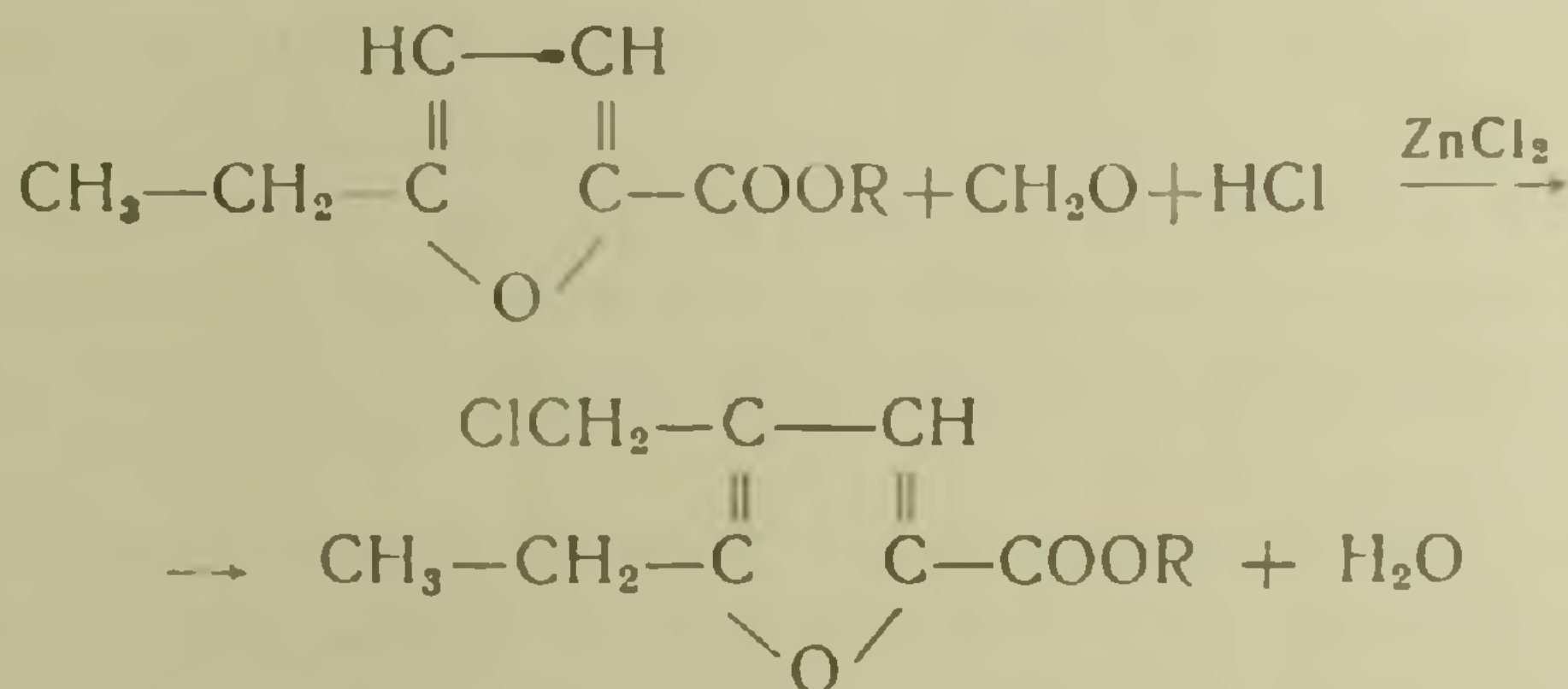
Сообщение XIX. Синтез некоторых производных фурана

(Представлено 26. V. 1958)

Изучение реакции хлоралкилирования эфиров фуран-2-карбоновой кислоты дало возможность осуществить синтез ряда соединений, представляющих интерес не только с точки зрения органического синтеза, но и исследования их биологических свойств (¹⁻⁵).

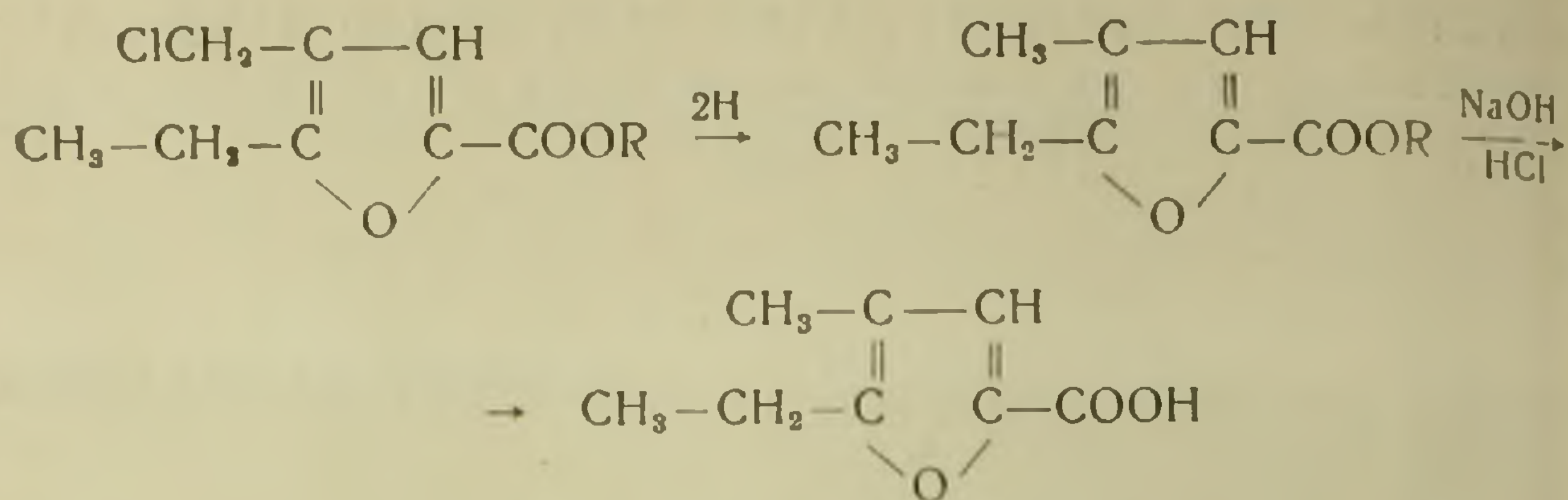
В данном сообщении описываются результаты хлорметилирования эфиров 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты и некоторые реакции, проведенные с полученными соединениями.

Хлорметилирование эфиров 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты осуществлялось параформальдегидом и хлористым водородом в среде хлороформа в присутствии безводного хлористого цинка.



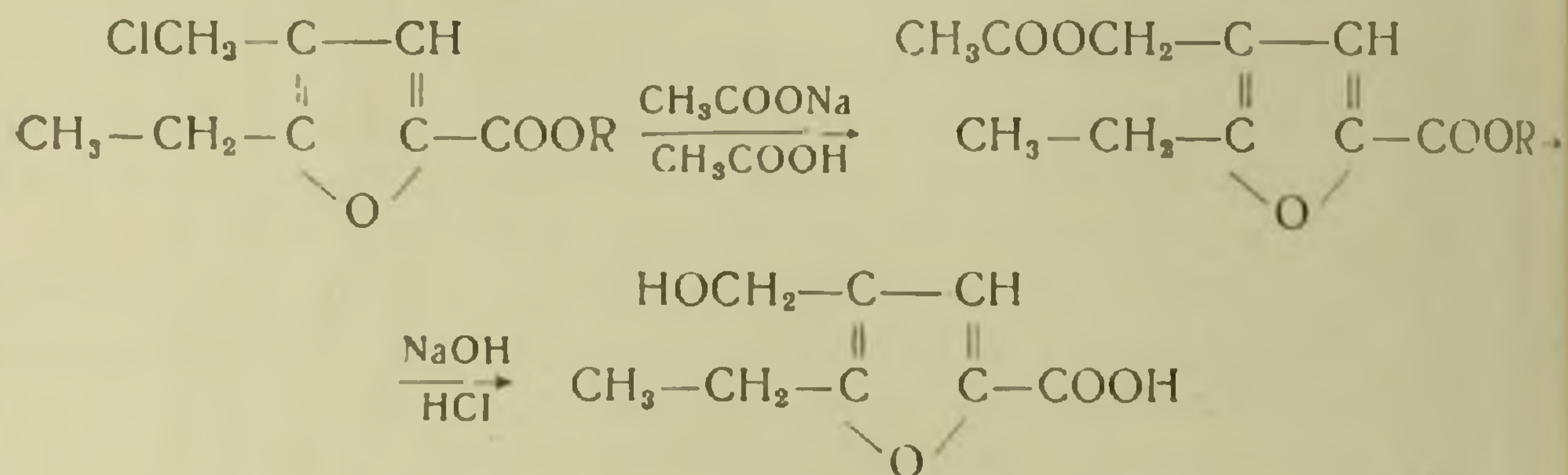
Эта реакция, по сравнению с хлорметилированием эфиров фуран-2-карбоновой кислоты, проводится в более мягких условиях, что объясняется наличием, в 5-ом положении фуранового кольца, этильного радикала, значительно облегчающего введение хлорметильной группы в положение 4.

Восстановление эфиров 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты цинковой пылью и хлористым водородом, в среде 95%-ной уксусной кислоты, приводит к эфирам 4-метил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты, дальнейшее омыление которых образует соответствующую кислоту.



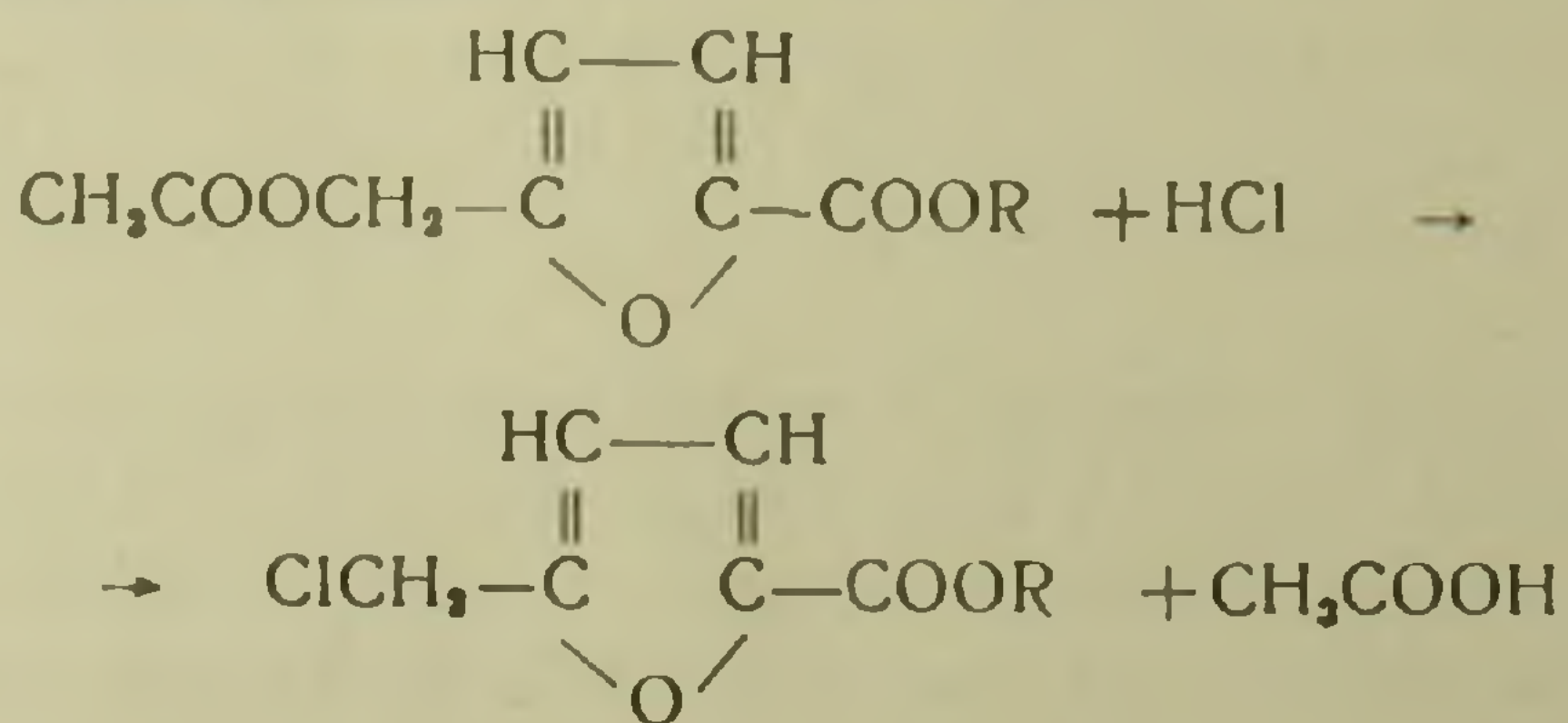
Взаимодействием эфиров 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты со вторичными аминами были получены соответствующие эфиры 4-диалкиламинометилпроизводных (табл. 1).

С безводным уксуснокислым натрием в среде ледяной уксусной кислоты эфиры 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты образуют эфиры 4-ацетоксиметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты, омылением которых можно перейти к соответствующей оксикислоте.



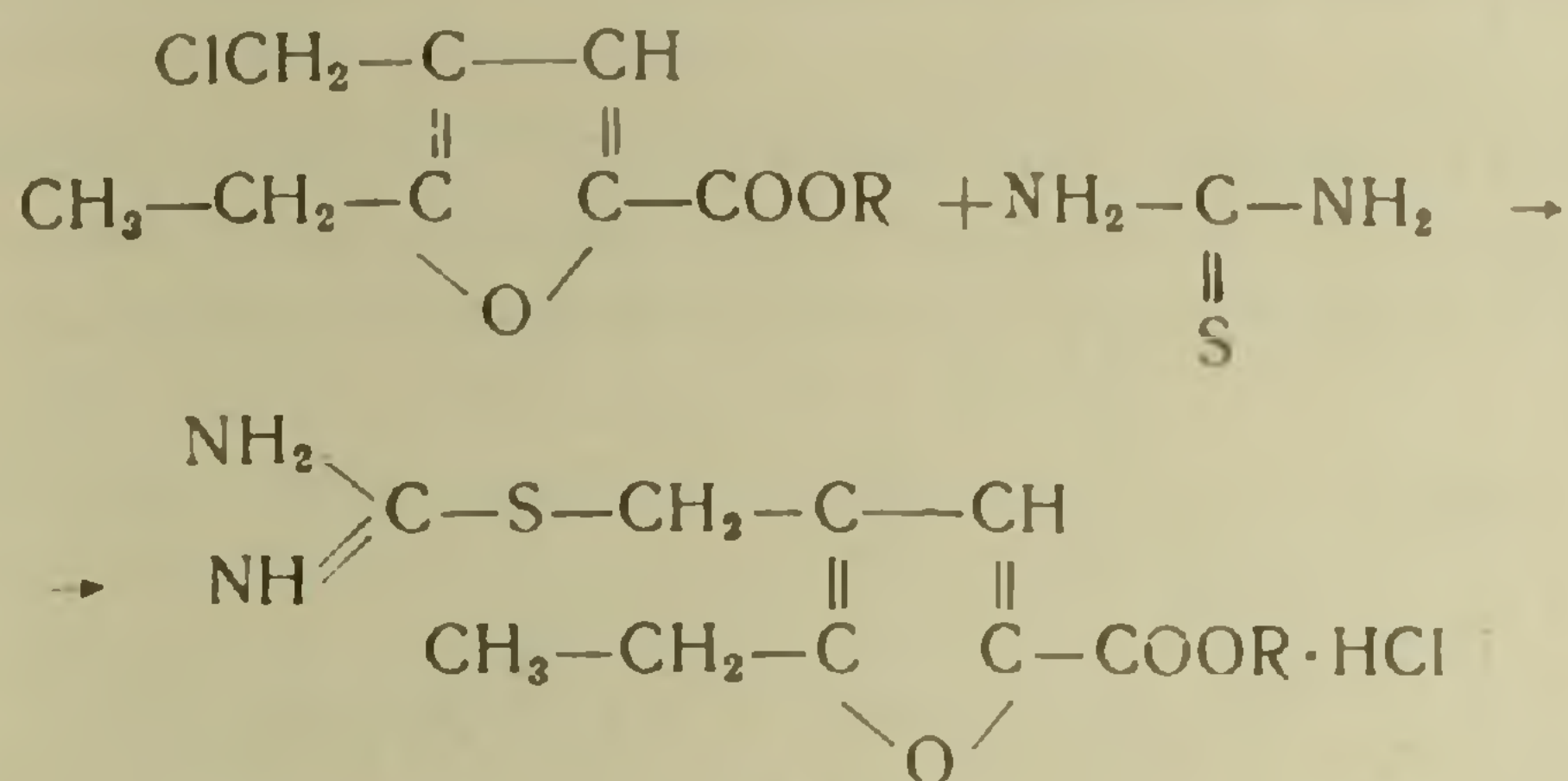
Аналогично из эфиров 5-хлорметил- и 5-(α-хлорэтил) фуран-2-карбоновых кислот были получены соответствующие ацетоксиметилпроизводные (табл. 2), а омылением эфиров 5-ацетоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты получена 5-оксиметилфуран-2-карбоновая кислота. Синтез этой кислоты указанным путем представляет определенный интерес, так как непосредственное омыление эфиров 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты едкими щелочами не приводит к удовлетворительным результатам.

Попытки хлорметилирования эфиров 5-ацетоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты показали, что вместо ожидаемой реакции, под действием хлористого водорода, происходит расщепление исходного эфира по следующей схеме

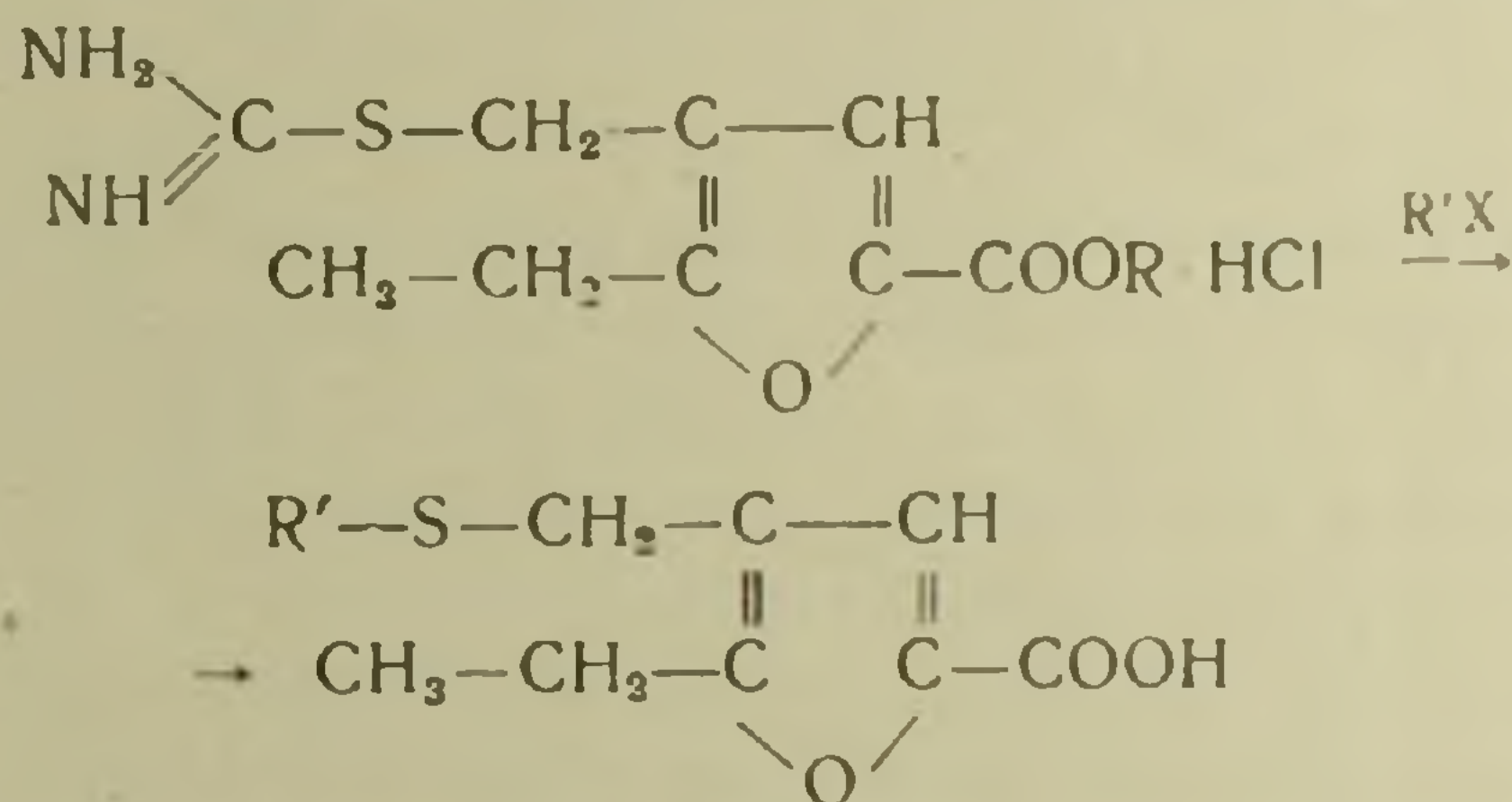


Причем расщепление имеет место независимо от наличия в среде параформальдегида и хлористого цинка.

При взаимодействии эфиров 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты, а также эфиров других хлоралкилфуран-2-карбоновых кислот с тиомочевинной, почти с количественными выходами получены соответствующие продукты присоединения (табл. 3).



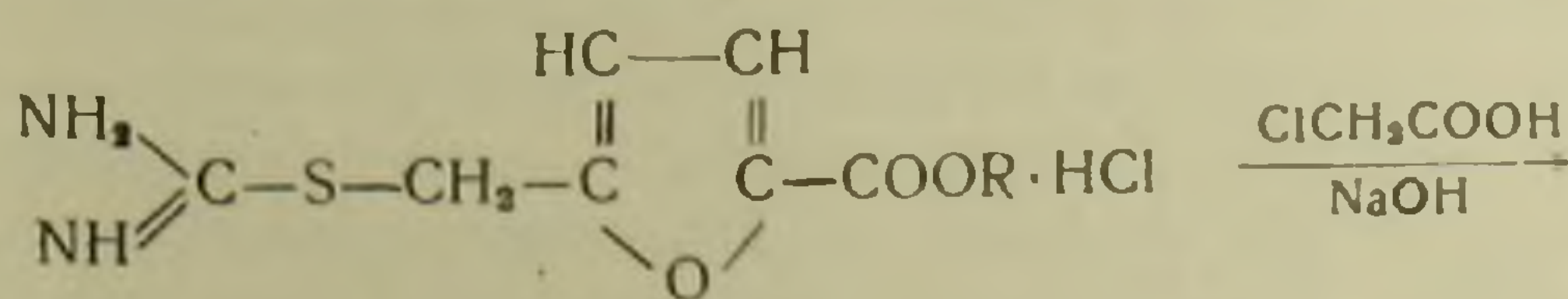
Полученные производные тиомочевины представляют собой бесцветные, хорошо кристаллизующиеся вещества с отчетливой температурой плавления; они могут быть использованы для характеристики хлорметилпроизводных. Указанные соединения оказались также ценными промежуточными продуктами в синтезе серусодержащих производных фурана различной структуры. Так, например, реакцией этих соединений с бромистым бутилом или хлористым бензилом, в присутствии едкого натра, получены S-замещенные производные.

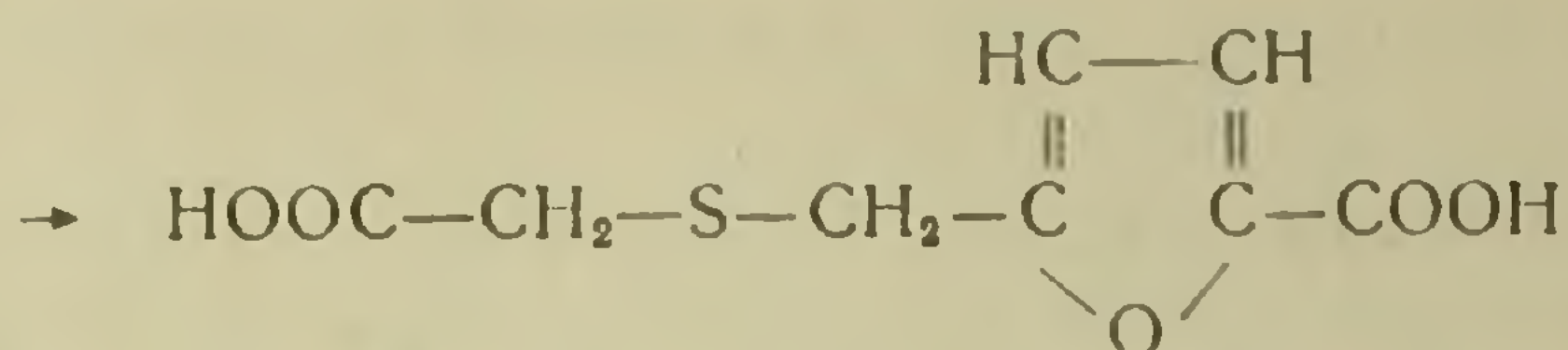


где $\text{R}' = \text{C}_4\text{H}_9-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$.

Аналогичным образом синтезированы 5-бутил- и 5-бензил-меркаптометилфуран-2-карбоновые кислоты.

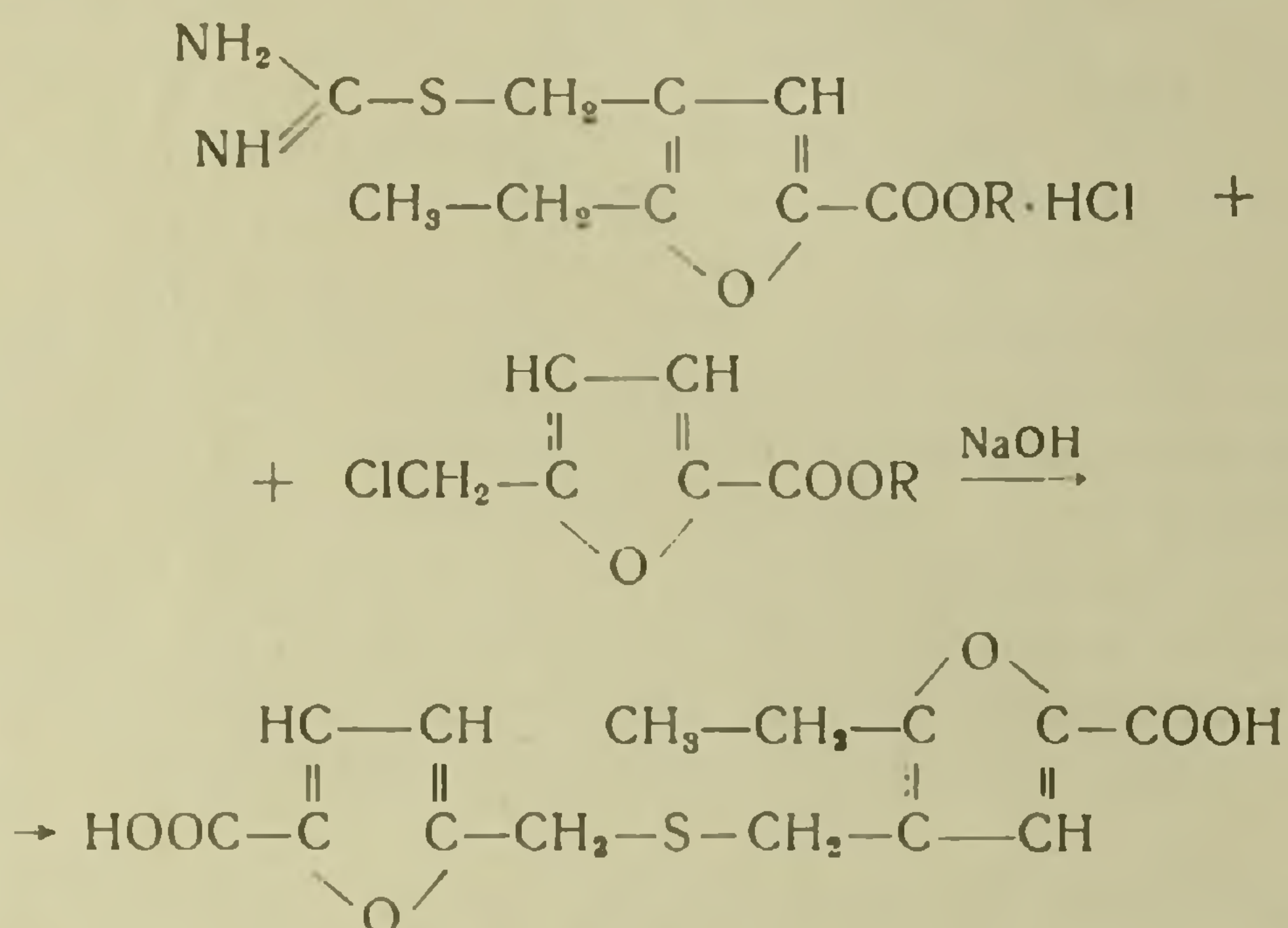
При взаимодействии хлористоводородных солей эфиров S-(2-карбалкокси-5-фурил-5) тиомочевины с хлоруксусной кислотой получается 5-карбоксиметилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота.





Применение эфиров 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты вместо хлоруксусной кислоты приводит к ди-(2-карбоксифурфурил-5)сульфиду.

Хлористоводородные S-(2-карбалкоксии-5-этилфурил-4)метилтвомочевины с эфирами 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты образуют 4-(5'-карбоксифурфурил-2'-меркаптометил)-5-этилфуран-2-карбоновую кислоту.



Экспериментальная часть. Этиловый эфир 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты. В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, стеклянной трубкой, доходящей до дна, термометром и газоотводной трубкой, помещают 42 г (0,25 моля) этилового эфира 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты (⁶), 11,2 г (0,37 моля) параформальдегида, 10 г безводного хлористого цинка и 100 мл хлороформа. Содержимое колбы при перемешивании охлаждают смесью льда и соли до 0—1° и пропускают в течение 1,5 часов ток сухого хлористого водорода с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 4—5°, после чего удаляют охлаждающую баню и продолжают перемешивание в течение 1,5 часов. Затем содержимое колбы вливают в 100 мл холодной воды, отделяют хлороформенный слой, а водный экстрагируют хлороформом, который присоединяют к основному продукту. Хлороформенный раствор промывают 2—3 раза ледяной водой, высушивают безводным сернокислым натрием, отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса и остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, перегоняющийся при 119—121°/1 мм. Выход 44 г или 81,5% теоретического количества.

d_4^{20} 1,1663; n_D^{20} 1,5040; M_{R_D} найдено 55,00; вычислено 53,44.

Найдено %: Cl 16,49

$C_{10}H_{13}ClO_3$. Вычислено %: Cl 16,39.

Метиловый эфир 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты. 38,5 г (0,25 моля) метилового эфира 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты хлорметилировались описанным выше способом в присутствии 11,2 г (0,37 моля) параформальдегида и 10 г безводного хлористого цинка в 100 мл хлороформа. Продукт реакции перегонялся при 109—111°/0,5 мм. Выход 40,7 г или 80,3% теоретического количества.

d_4^{20} 1,2098; n_D^{20} 1,5145; MR_D найдено 50,46; вычислено 48,79.

Найдено %: Cl 17,78

$C_9H_{11}ClO_3$. Вычислено %: Cl 17,50.

Этиловый эфир 4-метил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты.

В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с газоотводной трубкой, термометром и стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы, служащей для ввода хлористого водорода, помещают 54,1 г (0,25 моля) этилового эфира 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты и 150 мл 95%-ной уксусной кислоты. При энергичном перемешивании в течение 20 минут небольшими порциями вносят в реакционную колбу 49 г (0,75 г-ат.) цинковой пыли. После прибавления всего количества цинка в смесь пропускают в течение 2,5 часов ток сухого хлористого водорода с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 55—60°. После охлаждения смесь вливают в 400 мл воды со льдом. Отделяют верхний слой, водный — тщательно экстрагируют эфиром.

Соединенные эфирные экстракты 2—3 раза промывают водой, раствором карбоната калия, снова водой и сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 90—91°/2 мм. Выход 31,0 г или 68,1% теоретического количества.

d_4^{20} 1,0500; n_D^{20} 1,4800; MR_D найдено 49,30; вычислено 48,54.

Найдено %: C 66,26; H 7,45

$C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено %: C 65,92; H 7,65.

Метиловый эфир 4-метил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты.

50,6 г (0,25 моля) метилового эфира 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты восстанавливают по описанному выше способу 49 г (0,75 г-ат.) цинковой пыли в 150 мл 95%-ной уксусной кислоты.

Продукт реакций перегоняется при 86—87°/2 мм. Выход 28,6 г или 68,1% теоретического количества.

d_4^{20} 1,0829; n_D^{20} 1,4870; MR_D найдено 44,67; вычислено 43,93.

Найдено %: C 64,33; H 7,24

$C_9H_{12}O_3$. Вычислено %: C 65,92; H 7,65.

4-метил-5-этилфуран-2-карбоновая кислота. Смесь 18,2 г (0,1 моля) этилового эфира 4-метил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты и 75 мл 10%-ного раствора едкого натра при перемешивании

нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 1,5 часов. Экстрагируют эфиром и вливают в стакан, содержащий 20 мл концентрированной соляной кислоты и 50 г льда.

Выделившуюся кислоту отсасывают и перекристаллизовывают из бензола; т. п. 135—136°.

Выход 15,1 г или 80,2% теории.

Найдено %: С 62,42; Н 6,63

$C_8H_{10}O_3$. Вычислено %: С 62,35; Н 6,90.

Алкиловые эфиры 4-диалкиламинометил-5-этилфуран-2-карбоновых кислот. Смесь 0,1 моля алкилового эфира 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты и 0,25 моля вторичного амина в 70 мл сухого бензола нагревают с обратным холодильником или в запаянной стеклянной трубке на водяной бане в течение 6 часов. Затем при охлаждении приливают соляной кислоты до кислой реакции на конго. Отделяют бензольный слой, водный насыщают углекислым калием, приливают 2—3 мл раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

Данные, характеризующие физико-химические свойства полученных соединений, приведены в табл. 1.

Алкиловые эфиры ацетоксиалкилфуран-2-карбоновых кислот. Смесь 0,2 моля алкилового эфира хлоралкилфуран-2-карбоновой кислоты, 0,3 моля безводного уксуснокислого натрия и 200 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании нагревают с обратным холодильником в течение 10 часов так, чтобы содержимое колбы интенсивно кипело.

После охлаждения смесь сливают в стакан, содержащий 300 мл воды со льдом, отделяют маслянистый слой, а водный несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт присоединяют к основному продукту, затем 2 раза промывают водой, раствором углекислого калия, снова водой и сушат над сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 2.

5-оксиметилфуран-2-карбоновая кислота. Смесь 21,2 г (0,1 моля) этилового эфира 5-ацетоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты и 50 мл 20%-ного раствора едкого натра при перемешивании нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 3 часов.

Экстрагируют эфиром и, охлаждая ледяной водой, подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Оставляют несколько часов в холодильнике, отсасывают выделившуюся кислоту и перекристаллизовывают из 25 мл воды.

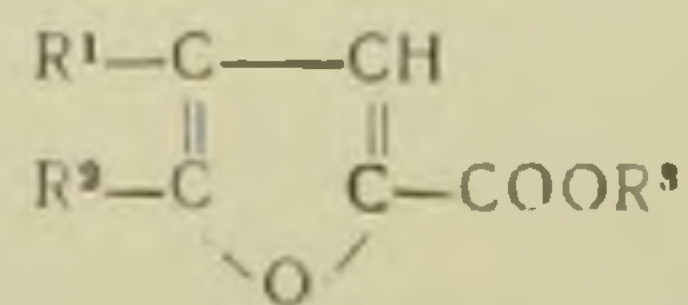
Выход 10,8 г или 76% теории.

Т. пл. 164° (по литературным данным т. пл. 164°) ^(7,8).

Найдено %: С 50,63; Н 4,19

$C_6H_6O_4$. Вычислено %: С 50,71; Н 4,25.

Таблица 2



R ¹	R ²	R ³	Выход в %	Температура кипения в °С	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з в %			
										С		Н	
								вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
Н	CH ₃ COOCH ₂ —	CH ₃ —	74,3	132—133	2	плавится при		40 - 41°		54,54	54,80	5,09	5,27
Н	CH ₃ COOCH ₂ —	C ₂ H ₅ —	75,4	130—131	1	1,1868	1,4870	50,20	51,42	56,59	56,57	5,70	5,95
Н	CH ₃ COOCH— CH ₃	CH ₃ —	76,2	119—120	0,5	1,1846	1,4900	50,20	51,30	56,59	56,51	5,70	5,95
Н	CH ₃ COOCH— CH ₃	C ₂ H ₅ —	75,8	152—154	5	1,1388	1,4810	54,82	56,53	58,39	58,10	6,23	6,45
CH ₃ COOCH ₂ —	C ₂ H ₅ —	CH ₃ —	74,8	136—137	1	1,1719	1,4875	54,82	55,57	58,39	58,71	6,23	6,19
CH ₃ COOCH ₂ —	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	75,2	139—140	1	1,1104	1,4860	59,43	62,12	59,99	59,91	6,71	6,89

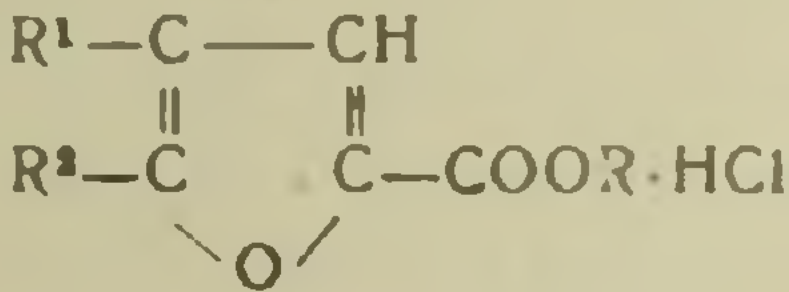
4-оксиметил-5-этилфуран-2-карбоновая кислота. 12,0 г (0,05 моля) этилового эфира 4-ацетоксиметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты омылялись по способу, указанному выше. После подкисления реакционную смесь оставляют на ночь в холодильнике. Выделившееся масло экстрагируют эфиром; эфирный экстракт сушат над сернистым натрием, затем кипятят с животным углем, фильтруют и отгоняют эфир. Остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход 6,4 г или 75,3% теоретического количества. Т. пл. 91—92°.

Найдено %: С 56,38; Н 6,15
 C₈H₁₀O₄. Вычислено %: С 56,51; Н 5,92.

Получение продуктов присоединения алкиловых эфиров хлоралкилфуран-2-карбоновых кислот с тиомочевинной. Смесь 0,1 моля алкилового эфира хлоралкилфуран-2-карбоновой кислоты, 0,1 моля тиомочевины и 20 мл абсолютного метилового спирта нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 4—5 часов. Содержимое колбы сливают в стакан и при охлаждении и энергичном помешивании приливают 100 мл абсолютного эфира. Полученные кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством абсолютного эфира и сушат.

Данные о физико-химических свойствах полученных соединений приведены в табл. 3.

Таблица 3



R ¹	R ²	R ³	Выход %	Темпера- тура пл. и °С	Анализ в %	
					S	
					най- дено	вычи- слено
Н	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{S}-\text{CH}_2- \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array}$	CH ₃ —	98,3	161—162	12,65	12,79
Н	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{S}-\text{CH}_2- \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array}$	C ₂ H ₅ —	97,8	157—158	12,31	12,11
Н	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{S}-\text{CH}- \\ \parallel \qquad \\ \text{NH} \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃ —	95,2	—	12,37	12,11
Н	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{S}-\text{CH}- \\ \parallel \qquad \\ \text{NH} \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	C ₂ H ₅ —	95,7	—	11,62	11,50
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{S}-\text{CH}_2- \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array}$	C ₂ H ₅ —	CH ₃ —	98,5	199—200	11,75	11,50
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{S}-\text{CH}_2- \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array}$	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	97,3	164—165	11,03	10,94

5-бутилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота. В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 26,5 г (0,1 моля) хлористоводородной S-(2-карбэтоксифурфурил-5)тиомочевины, 27,3 г (0,2 моля) бромистого бутила и 50 мл этилового спирта. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 15 минут (до растворения), удаляют водяную баню и из капельной воронки приливают 20 г (0,5 моля) едкого натра, растворенного в 200 мл 50%-ного этилового спирта. Нагревание на кипящей водяной бане и перемешивание продолжают в течение 4 часов, после чего, заменив обратный холодильник нисходящим, отгоняют при перемешивании этиловый спирт. По охлаждении реакционную смесь экстрагируют эфиром и вливают в стакан, содержащий 200 г льда и 75 мл концентрированной соляной кислоты. Выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают водой и сушат на воздухе. Т. п. 56—58°. Для очистки полученную кислоту растворяют в 100 мл абсолютного этилового эфира, прибавляют 5—10 г животного угля, кипятят с обратным холодильником 30 минут, фильтруют и испаряют эфир. Выход очищенной указанным образом 5-бутилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты 18 г или 84,1% теории. Т. пл. 59—60° [по литературным данным 60°(°)]; проба смешения с известным образцом не дает депрессии.

5-бензилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота. Получена аналогично из 26,5 г (0,1 моля) хлористоводородной S-(2-карбэтоксифурфурил-5)тиомочевины, 18,8 г (0,15 моля) хлористого бензила и 16 г (0,4 моля) едкого натра. Перекристаллизованная из 50%-ной уксусной кислоты 5-бензилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота плавится при 122—123°. Выход 21,6 г или 87,1% теории.

Найдено %: S 13,27

$C_{13}H_{12}O_3S$. Вычислено %: S 13,33.

5-карбоксиметилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота. Получена, как указано выше, из 26,5 г (0,1 моля) хлористоводородной S-(2-карбэтоксифурфурил-5)тиомочевины, 14,2 г (0,15 моля) хлоруксусной кислоты в 50 мл этилового спирта и 20 г (0,5 моля) едкого натра, растворенного в смеси 80 мл воды и 120 мл этилового спирта.

После отгонки спирта содержимое колбы, при охлаждении и перемешивании, подкисляют концентрированной соляной кислотой. Перекристаллизованная из 40 мл воды 5-карбоксиметилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота плавится при 152—153°. Выход 18 г или 83,3% теоретического количества.

Найдено %: C 44,37; H 3,39; S 14,97

$C_8H_8O_5S$. Вычислено %: C 44,44; H 3,73; S 14,83.

Ди-(5-карбоксифурфурил) сульфид. Получен аналогичным образом из 26,5 г (0,1 моля) хлористоводородной S-(2-карбэтоксифурфурил-5) тиомочевины, 28,3 г (0,15 моля) этилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты и 20 г (0,5 моля) едкого натра. Перекристаллизованный из 150 мл 75%-ной уксусной кислоты ди-(5-кар-

боксифурфурил)-сульфид плавится при 219—220° (по литературным данным 220° (¹⁰); проба смешения с известным образцом не дает депрессии. Выход 21 г или 74,5% теории.

Найдено %: С 51,03; Н 3,79; S 11,46

$C_{12}H_{10}O_6S$. Вычислено %: С 51,05; Н 3,57; S 11,36.

4-бутилмеркаптометил-5-этилфуран-2-карбоновая кислота.

Получена из 14,6 г (0,05 моля) хлористоводородной S-(2-карбэтокс-5-этилфурил-4) метилтиомочевины, 13,7 г (0,1 моля) бромистого бутила и 10 г (0,25 моля) едкого натра. После отгонки спирта содержимое колбы вливают в стакан, содержащий 100 г льда и 30 мл концентрированной соляной кислоты, оставляют на ночь в холодильнике для завершения кристаллизации. Отсасывают и сушат в вакуум-эксикаторе. Выход 9,7 г или 80,1% теории. Т. пл. 33—34°.

Найдено %: С 59,36; Н 7,62; S 13,14

$C_{12}H_{18}O_3S$. Вычислено %: С 59,48; Н 7,48; S 13,23.

4-бензилмеркаптометил-5-этилфуран-2-карбоновая кислота.

Получена из 14,6 г (0,05 моля) хлористоводородной S-(2-карбэтокс-5-этилфурил-4)-метилтиомочевины, 9,4 г (0,075 моля) хлористого бензила и 8 г (0,2 моля) едкого натра. После отгонки спирта натриевая соль продукта реакции выделяется в виде маслянистого слоя, который вливают в стакан, содержащий 100 г льда и 30 мл концентрированной соляной кислоты. Полученные кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из петролейного эфира. Выход 11,3 г или 82,0% теоретического количества. Т. пл. 71—72°.

Найдено %: С 65,27; Н 5,98; S 11,72

$C_{15}H_{16}O_3S$. Вычислено %: С 65,20; Н 5,83; S 11,60.

4-(5'-карбоксифурфурил-2'-меркаптометил)-5-этилфуран-2-карбоновая кислота. Получена из 14,6 г (0,05 моля) хлористоводородной S-(2-карбэтокс-5-этилфурил-4) метилтиомочевины, 14,1 г (0,075 моля) этилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты и 10 г (0,25 моля) едкого натра. Перекристаллизованный из 100 мл 75% уксусной кислоты продукт реакции плавится при 202—203°. Выход 12,4 г или 80,0% теории.

Найдено %: С 54,45; Н 4,75; S 10,28

$C_{14}H_{14}O_6S$. Вычислено %: С 54,18; Н 4,54; S 10,33.

Институт тонкой органической химии

Академии наук Армянской ССР

Ա. Լ. ՄԱՋՈՅԱՆ ԵՎ Զ. Ս. ՇԱՐՈՅԱՆ

Հետազոտություններ Ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում

Հաղորդում XIX: Ֆուրանի մի բանի ածանցյալների սինթեզը

Ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների բիրտակրիման ռեակցիայի ուսումնասիրությունը հնարավորություն տվեց ստանալու մի շարք միացություններ, որոնք հետաքրքիրություն են ներկայացնում ոչ միայն օրգանական սինթեզի, այլև բիոլոգիական հատկությունների տեսակետից:

Այս հաղորդման մեջ բերված են մի քանի ավյալներ, որոնք ստացված են 5-էթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների բյուրմեթիլման և սինթեզված միացությունների հետ կատարված որոշ փոխարկումների ժամանակ: Այդ էսթերների բյուրմեթիլումն իրականացրել ենք պարաֆորմալդեհիդի և բյուրաջրածնի միջոցով՝ անջուր ցինկի բյուրիդի ներկայությամբ: Ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների համեմատությամբ այս ղեկարգում տեղեկանքն ընթանում է ավելի մեղմ պայմաններում, որը կտրելի է բացատրել ֆուրանի օդակի 5-րդ տեղում էթիլ խմբի ներկայությամբ:

Վերականգնելով 4-բյուրմեթիլ-5-էթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերները (1) ցինկի փոշու և բյուրաջրածնի ազդեցությամբ 95% բացախաթթվի միջավայրում, ստացել ենք 4-մեթիլ-5-էթիլֆուրան-2- կարբոնաթթվի էսթերներ, իսկ սրանց հիդրոլիզից 4-մեթիլ-5-էթիլֆուրան-2 կարբոնաթթու: 1-ի և երկրորդային ամինների փոխազդեցությունից ստացել ենք համապատասխան ամինմիացություններ (աղյուսակ 1), իսկ 1-ի և անջուր բացախաթթվական նատրիումի փոխազդեցությունից համապատասխան ագետոքսի ածանցյալներ: Նման ձևով սինթեզել ենք նաև այլ բյուրալիլֆուրան-2-կարբոնաթթուների էսթերների ագետոքսի ածանցյալներ (աղյուսակ 2), որոնց հիդրոլիզից ստացվում են համապատասխան օքսիմեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթուներ:

1-ի ինչպես նաև մի քանի այլ բյուրալիլֆուրան-2- կարբոնաթթուների էսթերներին և թիոմիդանյութի փոխազդեցությունից ստացել ենք համապատասխան S-տեղակալված միացություններ (աղյուսակ 3), որոնք արժեքավոր ելանյութեր են ֆուրանի ծծումբ պարունակող բաղաժափ ածանցյալների սինթեզի համար: Մենք այդ միացություններից ստացել ենք ֆուրանի S-տեղակալված մի շարք ալիլիլ, արալիլիլ, կարբօքսիալիլիլ, հետերոցիկլիկ ռադիկալներ պարունակող ածանցյալներ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян, ДАН АрмССР, т. XVII, 101 (1953). ² А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян и Г. Л. Попаян, ДАН АрмССР, т. XVII, 145 (1953). А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян и Н. М. Диванян, ДАН АрмССР, т. XVII, 161 (1953). ³ Р. Андристано, Ann. Chim (Rome) 40, 30 (1950); Chem. Abstr. 45, 7563a; О. Мольденауер, Г. Траутман, В. Ирион, Р. Флугер, Г. Дезер, Д. Мастаглио, А. 580, 169 (1953). ⁴ А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян и Э. А. Маркарян, ДАН АрмССР, т. XXV, 277 (1957). ⁵ А. Л. Мнджоян и А. А. Ароян, ДАН АрмССР, т. XXV, 267 (1957). ⁶ А. Л. Мнджоян и А. А. Ароян, Синтезы гетероциклических соединений, т. 2, стр. 88, 1957. ⁷ Э. Фишер, Г. Андреасе, Ber 36, 2590 (1903). ⁸ О. Мольденауер, В. Ирион, Д. Мастаглио, Г. Марвиц, Ann. 580, 182 (1953). ⁹ А. Л. Мнджоян и Н. М. Диванян, ДАН АрмССР, т. XXIV, 37 (1957). ¹⁰ А. Л. Мнджоян и С. Г. Азбала, Синтезы гетероциклических соединений, т. 2, стр. 28 (1957).

МИНЕРАЛОГИЯ

С. Б. Абовян

Гарниерит-галлуазит из Амасийского сурьмяно-мышьякового
месторождения в Армении

(Представлено И. Г. Магакьяном 26.II.1958)

В 150 м к югу от участка сурьмяно-мышьякового оруденения Дашкерпи (Амасийский р-н), в трещинах наиболее выветренных, местами рассланцованных и обохренных разностей серпентинитов были встречены тонкие прожилки и небольшие скопления гидросиликата никеля и алюминия—гарниерит-галлуазита.

Описываемый участок сложен главным образом серпентинизированными перидотитами, местами полностью перешедшими в серпентиниты, дунитами и реже пироксенитами. Дуниты и пироксениты образуют небольшие линзо- и шширообразные тела среди перидотитов, ориентированные согласно с общим простиранием массива ультраосновных пород, близким к широтному направлению. Среди ультраосновных пород наблюдаются гидротермально измененные, окварцованные и обохренные зоны, к которым приурочено сурьмяно-мышьяковое оруденение. С южной стороны массива, около контакта с нижнесенонскими порфиритами, перидотиты полностью превращены в рассланцованные серпентиниты, среди которых и были обнаружены прожилки и скопления гарниерит-галлуазита. Мощность прожилков 1—2 см, а скопления в поперечнике имеют 3—5 см.

Макроскопически гарниерит-галлуазит представляет собой мягкий бирфоровидный минерал с различными оттенками зеленого, голубого и серого цветов; нередко разности белого цвета. Вследствие дегидратации часто обладает мелкой трещиноватостью, в результате чего при ударе легко распадается на угловатые обломки с плоскораковистым изломом. Блеск обычно матовый, реже восковый и еще реже стеклянный; в тонких частях просвечивает; твердость небольшая, в пределах 1—2; удельный вес — 2,31.

Под микроскопом обнаруживает совершенно однородное строение, бесцветен, в отдельных участках, где окристаллизован, в скрещенных николях слабо анизотропен. Кое-где наблюдаются включения сильно разложенных рудных минералов. Показатели преломления у

различно окрашенных разностей различны и обычно колеблются в широких пределах, от 1,517 до 1,59. У белых разностей N-1,517 у зеленых — N-1,590 (измерены иммерсионным методом). Цвет минерала и показатель преломления, по-видимому, находятся в зависимости от примесей, имеющихся в минерале.

Химический состав зеленой разности гарниерит-галлуазита (анализ выполнен А. К. Иваняном) приведен в табл. 1.

Таблица 1

Компоненты	Вес в %	Молек. колич.	RO ₂ , R ₂ O ₃ , RO, R ₂ O	(RO + 2R ₂ O ₃):RO ₂
SiO ₂	42,94	715	RO ₂ =715	(375 + 296):715= =0,94~1.
Al ₂ O ₃	12,27	121		
Fe ₂ O ₃	4,12	26		
Cr ₂ O ₃	2,23	13	R ₂ O ₃ =160	
NiO	16,36	208	без Cr ₂ O ₃ =147	
MgO	6,74	167		
CaO	2,15	40	RO=415	
H ₂ O	13,58	761	без CaO=375 R ₂ O=761	
Сумма	100,49			

В составе гарниерит-галлуазита CaO и частично Fe₂O₃ и Cr₂O₃ участвуют как механические примеси, что подтверждается наблюдениями под микроскопом. Данные химического анализа могут быть вложены в следующую формулу: [(Al, Fe)_{0,2}(Mg, Ni)_{0,5}O_{0,8}]·SiO₂·1,1H₂O. По мнению А. Г. Бетехтина ⁽¹⁾ в гарниерит-галлуазите характерно отношение (RO+2R₂O₃):RO₂, которое должно быть близко к 1. Как видно из последней графы таблицы наш минерал отвечает этому условию.

Таблица 2

Комп.	Зеленый	Белый
Si	n+	n+
Ti	0,00n	0,00n
Al	n	n
Fe	0,n	n—
Cr	0,n	n—
Mg	n—	n
Ca	0,n	0,n+
Mn	0,00n	0,000n
Ni	n	0,n+
Cu	0,0n	0,0n
Sb	0,0n	0,0n+
As	0,0n—	0,0n—

В табл. 2 приведены данные спектральных анализов двух разностей (зеленой и белой) гарниерит-галлуазита, выполненные в лаборатории спектрального анализа ИГЕМ АН СССР (Л. Индиченко).

Из анализа видно, что в виде примесей в минерале присутствует:

1) титан в количестве тысячных долей процента;

2) марганец и медь—в зеленой разновидности в количестве тысячных долей процента, а в белой — десятитысячных долей процента;

3) сурьма и мышьяк в количестве меньших долей процента.

Интересно отметить, что в зеленой разновидности количество никеля и меди [примерно в десять раз больше, чем, по-видимому, обусловлен зеленый цвет минерала и более высокие показатели оптических констант. Не менее характерно для

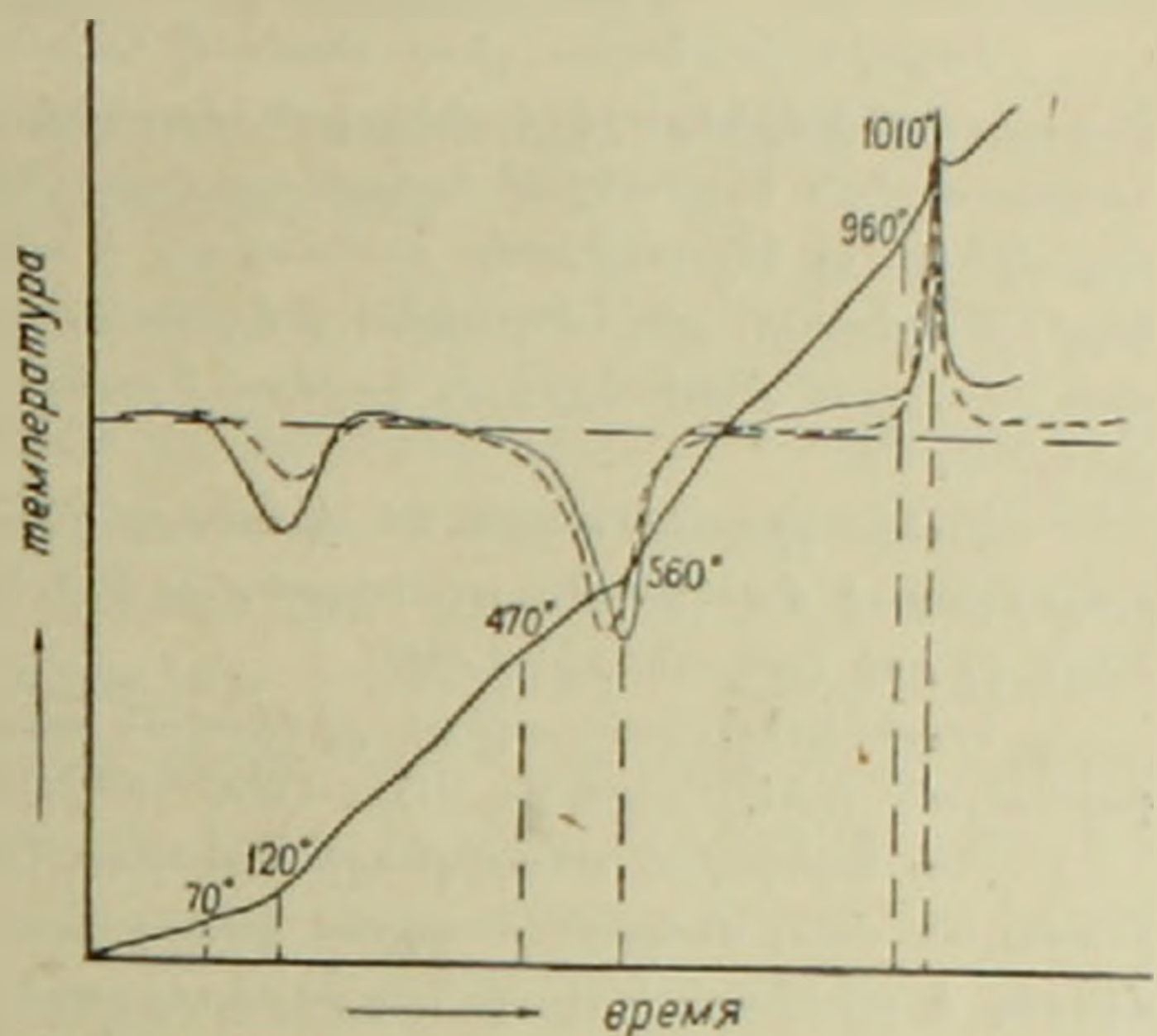
окраски минерала наличие в зеленой разности большого содержания железа и хрома.

На фиг. 1 показана кривая нагревания описываемого минерала, полученная в Лаборатории экспериментальной петрографии ИГЕМ АН СССР.

Для кривой характерны две эндотермические остановки при 120° и 560° , из них вторая остановка выражена исключительно резко; кроме того, характерен пик у экзотермической остановки при 1010° . По своим эндо- и экзотермическим эффектам наш минерал близко подходит к уральским галлуазитам (показан пунктиром), являющимся продуктом разложения габбро-амфиболитов (2). Для последних также характерны исключительно резкая вторая эндотермическая остановка при 545° и пик у экзотермической остановки при 955° . Небольшая разница в эндо- и экзотермических остановках, по-видимому, объясняется наличием никеля в нашем образце, вследствие чего он определяется не как галлуазит, а как гарниерит-галлуазит.

По своему происхождению гарниерит-галлуазит, по-видимому, является экзогенным минералом; его залегание в виде прожилок в трещинах сильно выветренных серпентинитов, возможно, говорит о том, что выпадение его произошло в форме гелей из коллоидных растворов. При этом источником никеля, магния и железа являлся серпентин и те минералы, за счет которых он образовался (оливин и пироксен). Источником алюминия, вероятнее всего, служили боковые породы серпентинитов—порфириды. Источником же сурьмы и мышьяка, которые в виде незначительных примесей присутствуют в минерале, несомненно являлось сурьмяно-мышьяковое оруденение, развитое на этом участке.

В заключение следует отметить, что скопления гарниерит-галлуазита небольшие, вследствие чего он может иметь лишь минералогическое значение. С другой стороны, он интересен тем, что в Армении встречен впервые.



Фиг. 1.

**Գարնիերիտ-հալուազիտը Հայաստանի Ամասիայի շրջանի
անտիմոն-մկնդեղային հանքավայրում**

Ամասիայի անտիմոն-մկնդեղային հանքավայրի տեղամասից 150 մ դեպի հարավ սերպենտինիտների ամենահոգմնահարված, որոշ տեղերում թերթավորված և օխրայացած տարրերակների ճեղքվածքներում հանդիպում են նիկելի և ալյումինիումի հիդրօսիլիկատների՝ գարնիերիտ-հալուազիտի նուրբ երակիկներ և փոքր կուտակումներ: Երակիկները կարողութունը 1—2 սմ, իսկ կուտակումներինը՝ 3—5 սմ:

Գարնիերիտ-հալուազիտը փափուկ հախճապակու նման մոխրագույն, երկնագույն և կանաչ գույնի միներալ է: Հաճախ հանդիպում է նաև նրա սպիտակ գույնի տարրերակը: Չէ հիդրատացման հետևանքով հաճախ առաջանում են մանր ճեղքեր, որի հետևանքով հարվածից միներալը հեշտությամբ բաժանվում է անկյունավոր, խեցային կտորվածքով բեկորների: Միներալը ընդհանրապես փայլատ է, հազվադեպ՝ մոմի կամ աստիկյա փայլով, բարակ մասերում թափանցիկ է, կարծրութունը մեծ չէ՝ 1—2 սահմաններում, տեսակարար կշիռը՝ 2,31:

Մանրադիտակի տակ ունի միատարր կառուցվածք, անդույն է, խաչաձև նիկոլներում բյուրեղացած մասերը թույլ անիզոտրոպ են: Սպիտակ տարրերակների բեկման ցուցիչը 1,517 է, իսկ կանաչների՝ 1,590:

Գարնիերիտ-հալուազիտի քիմիական անալիզի արդյունքները տալիս են հետևյալ ֆորմուլան՝ $[(Al, Fe)_{0.2}(Mg, Ni)_{0.5} \cdot O_{0.8}].SiO_2 \cdot 1,1H_2O$.

Ըստ սպեկտրալ անալիզների միներալը պարունակում է տիտան տոկոսի հազարերորդական մաս, մանգան և սլիմնձ կանաչ տարրերակներում տասնհազարերորդական մաս, մկնդեղ և անտիմոն տոկոսի հարյուրերորդական մասից պակաս:

Իր տաքացման կորով նկարագրված միներալը մոտ է ուրալյան հալուազիտներին:

Գարնիերիտ-հալուազիտը էկզոգեն ծագման միներալ է: Նրա տեղադրումն երակների ձևով ուժեղ հոգմնահարված սերպենտինիտների ճեղքերում վկայում է այն մասին, որ նրա նստեցումը կատարվել է կոլոիդալ լուծույթներից՝ հելների ձևով: Նիկելի, մագնեզիումի և երկաթի ազդեցությամբ հանդիսացել են սերպենտինը և այն միներալները (օլիվին, պիրոքսեն), որոնց հաշվին առաջացել է սերպենտինիտը: Ալյումինիումի ազդեցությամբ հանդիսացել են սերպենտինիտների կողային ապարները — սորֆիրիտները, իսկ անտիմոնի և մկնդեղի խառնուրդի ներկայութունը միներալի կազմում բացատրվում է անտիմոն-մկնդեղային հանքայնացման առկայությամբ:

Անհրաժեշտ է նշել, որ գարնիերիտ-հալուազիտի կուտակումները մեծ չեն, հետևաբար նա կարող է ունենալ միայն երկրաբանական նշանակութուն, բայց հետաքրքիր է նրանով, որ Հայաստանում գտնված են առաջին անգամ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ А. Г. Бетехтин, Минералогия, Госгеолтехиздат, 1950. ² И. И. Гинзбург, И. А. Рукавишникова, Минералы древней коры выветривания Урала, Изд. АН СССР 1951.

СТРАТИГРАФИЯ

А. А. Габриелян, чл.-корр. АН Армянской ССР

О возрасте древних галечников Армении и о нижней границе антропогена

(Представлено 20. VI. 1958)

В различных районах Армении и прилегающих частях Малого Кавказа встречаются галечные образования, которые залегают в виде террас и приурочены к древней, доплейстоценовой гидрографической сети. Наиболее широкое поле развития галечников расположено в Приереванском районе и известно под названием Советашенского плато. По направлению к югу и юго-западу последнее гипсометрически постепенно снижается и в области Среднеараксинской депрессии галечники погружаются под озерно-речные и аллювиально-пролювиальные отложения постплицена. К северо-востоку же уровень галечных террас постепенно (а местами и скачкообразно) поднимается, в результате чего у сс. Вохчаберт-Гегадир галечники вплотную примыкают к Вохчабертской вулканогенно-обломочной толще.

Можно не сомневаться в том, что эти галечники образовались за счет размыва пород Вохчабертской толщи и других коррелятных по составу вулканогенных образований, слагающих Гегамский хребет, что подтверждается полнейшим сходством их псефитовых частиц и геоморфологическими условиями распространения. Они состоят почти целиком из обломков андезитов (преобладают), андезито-дацитов, андезито-базальтов, липарито-дацитов и др. эффузивных пород, составляющих основную массу вышеуказанных вулканогенных образований Вохчабертского и Гегамского хребтов.

Мощность этих галечников варьирует в пределах от 1 до 70 м. в зависимости от характера древнего рельефа. В общем же, по направлению к Среднеараксинской депрессии, наблюдается увеличение их мощности с одновременным уменьшением размеров псефитовых частиц.

На общем фоне покровного залегания советашенские галечники образуют три террасы, обусловленные сбросовыми нарушениями.

Любопытно отметить, что эти три террасовые ступени с амплитудой смещения в 20—30 м наиболее отчетливо выражены в средней части Советашенского плато, расположенной по линии, соответствующей наиболее приподнятым участкам Шорагбюрской и Ераносской антиклинальных структур.

По направлению же к северо-востоку и юго-западу, на участках периклинальных погружений указанных антиклиналей, эти террасовые ступени постепенно приравниваются.

Этот факт позволяет считать, что указанные галечные террасы отражают процесс продолжающегося формирования отмеченных антиклинальных структур в плейстоцене.

Другим участком мощного развития описываемых галечных образований является Агавнадзорское наклонное плато, расположенное в западном Даралагезе.

Здесь так же, как и в Приереванском районе, галечная терраса по направлению к северу постепенно поднимается и примыкает к юго-восточному окончанию Гегамского хребта, сложенного вулканогенно-обломочными образованиями миоцена и плиоцена.

Сходные с описанными галечные образования известны также по северной периферии Ширакской (Ленинаканской) котловины, в перевальных долинах Карахача, Биченака, Айоцдзора, Мартироса, Джаджура и в бассейне р. Воротан. В последнем они залегают над дилетомовыми отложениями и фрагментарно выступают из-под андезитобазальтовых лав Ераблурского плато.

В бассейне оз. Севан они констатированы вдоль Северо-восточного побережья оз. Севан, на участке сс. Памбак-Бабаджан и на Норадусском мысу.

В прилегающих к Армении районах Малого Кавказа галечники широко развиты в Нах. АССР (Карабахларское и Азнабюртское наклонное плато), в бассейнах нижних течений рек Воротан, Акера и Охичай (у ст. Минджеван).

Галечные образования перечисленных районов обнаруживают явные признаки дислоцированности и под углом $5-10^\circ$ погружаются под более молодые постплиоценовые образования расположенных вблизи наложенных синклинальных депрессий.

Геоморфологический характер залегания и палеогеографические условия их образования не оставляют сомнения в том, что эти галечники, встречающиеся в самых различных районах Малого Кавказа, являются синхронными образованиями и приурочены к доплейстоценовой гидрографической сети. Последняя имела широтное или общекавказское направление, соответственно простираясь главнейших структурных зон.

Для определения возраста этих древних галечников имеются следующие данные.

1. В районе Шорагбюрской антиклинальной долины, расположенной к востоку от Еревана, шестая терраса (самая древняя в этом районе), датирующаяся Хозарской, врезана в советашенские галечники.

2. Галечники Советашенской террасы к югу погружаются под озерно-речные отложения Араратской котловины, в которых найдена фауна ископаемых млекопитающих Миндель—Миндель-Рисского возраста—слои с *Elephas trogontherii* Falc (¹).

3. На поверхности галечных образований, развитых по северо-восточному борту Ширакской котловины, А. Т. Асланяном обнаружен комплекс орудия, принадлежащего, согласно определению С. А. Сардаряна, культуре премустьерского (Миндель-Рисского) времени (²).

По А. Т. Асланяну, покров этих галечников под углом 8—10°, а местами и флексуобразно, погружается под озерно-речные отложения Ширакской котловины, в верхах разреза которых встречается богатая фауна Миндель—Миндель-Рисского возраста (¹).

Буровыми скважинами указанные галечники обнаружены под Ленинанканской озерной толщей на глубине 270—300 метров.

4. В бассейне реки Воротан останцы галечников лежат на диатомитовых отложениях и как бы завершают цикл развития верхнеплиоценовой озерной толщи.

На других же участках (у сс. Агуди, Вагуди, у гор. Горис) галечники перекрываются андезито-базальтовыми лавами Ераблурского плато, относящимися к верхам плиоцена (³).

5. По данным В. Е. Хаина, В. В. Тихомирова и Т. А. Горшенина (⁴), в области юго-восточного погружения Малого Кавказа описываемые галечники фациально замещаются пресноводными отложениями с ниже-, среднеапшеронской фауной.

Совокупность приведенных данных позволяет считать, что покровные древние галечники Малого Кавказа по возрасту являются верхнеплиоценовыми и предположительно относятся к верхнему акчагылу—нижнему апшерону. Они почти синхронны с покровными долеритовыми базальтами и андезито-базальтами Канакерского, Егвартского, Карбрашенского, Лорийского, Ераблурского и Ахалкалакского вулканических плато.

Как уже указывалось, галечники Советашенской и Агавнадзорской равнин образовались за счет размыва Вохчабертской толщи и ее стратиграфических и литологических эквивалентов, относящихся к нижнему-среднему плиоцену.

Отсюда вытекает, что образование этих галечников соответствует этапу размыва указанных вулканогенно-обломочных толщ, происшедшего после нижнего-среднего плиоцена, непосредственно вслед за их дислокацией и поднятием.

Известно, что долеритовые базальты бронируют слабо расчлененный (с глубиной порядка 450 м) рельеф, сформированный после дислокации Вохчабертской толщи и ее коррелятивов.

Основываясь на этом факте, можно говорить о приблизительной синхронности бронируемого долеритовыми базальтами рельефа и советашенских галечников.

Вохчабертская вулканогенно-обломочная свита и ее аналоги, развитые в других районах Малого Кавказа, срезаются регионально выраженной поверхностью выравнивания.

Фрагменты этого наиболее широко распространенного на Малом Кавказе древнего пенеплена ныне сохранились на поверхности Вох-

чабертского хребта и на горе Леджан. Останцы его в виде плоских и платообразных вершин наблюдаются также на Урцском, Ераносском, Памбакском, Цахкунякском, Базумском, Даралагезском, Варденисском и Зангезурском хребтах и особенно на перевальных долинах—Карахачской, Джаджурской, Айоцзорской, Биченагской, Воротанской и др.

Во всех вышеуказанных районах высота отметок этого пенеплена колеблется в пределах 2000—2600 метров. Возраст этого пенеплена мы определяем как акчагыльский (скорее нижнеакчагыльский), соответствующий эпохе сравнительной стабилизации эпейрогенических тектонических движений и планации рельефа, предшествующей великой Акчагыльской трансгрессии.

Наличие в пределах этого пенеплена трех уступов, выраженных в рельефе с отметками 2000—2100 м, 2200 и 2400 м указывает на прерывистый характер и значительный период времени образования этой поверхности выравнивания.

После формирования последней, вероятно в среднем-верхнем акчагыле или нижнем апшероне, происходит сводообразное воздымание Малого Кавказа, вызвавшего размыв плиоценовых вулканогенно-обломочных свит и образование покровных галечников и перевальных долин. Последние врезаны в вышеуказанную поверхность выравнивания. К концу этого цикла эрозии произошло излияние долеритовых базальтов и андезито-базальтов. Таким образом, эта регионально выраженная поверхность выравнивания, покровные долеритовые лавы и древние галечники по возрасту довольно близки и относятся к акчагыльскому и апшеронскому (преимущественно нижнеапшеронскому) векам.

На основании приведенных данных можно допустить, что процесс образования покровных галечников начался до излияния долеритовых лав. Однако нахождение в ряде мест галечных образований над покровом долеритовых базальтов свидетельствует о том, что накопление их продолжалось также после формирования лавовых плато.

Раньше нами была высказана мысль о флювиогляциальном происхождении описанных галечников (6). Считалось, что они являются пролювиальным шлейфом и конусом выноса древних мощных водных потоков, образовавшихся в результате таяния ледников, покрывавших водораздельные части Гегамского, Даралагязского, Варденисского, Зангезурского и др. хребтов.

Позже к такому же выводу пришли А. Т. Асланян и С. П. Бальян на основании изучения галечных образований Западного Даралагяза (6).

Установление верхнеплиоценового возраста и флювиогляциального генезиса описываемых галечников имеет важное значение для разрешения дискуссионного и широко дебатирующегося в геологической литературе вопроса, касающегося уточнения границы между плиоценом и постплиоценом.

Большинством геологов в основу проведения нижней границы плейстоцена кладутся палеогеографический (общее похолодание, т. е. начало ледникового периода), палеофаунистический (появление человека) и тектонический и геоморфологический (начало формирования современного рельефа) признаки.

На этом основании XVIII Сессия Международного геологического конгресса (Лондон, 1948) рекомендовала перенести нижнюю границу четвертичной системы под осадки, заключающие в себе признаки ледникового климата (⁷). По этому признаку к плейстоцену стали относить калабрийские морские отложения [слои с *Cyprina islandica* L.], виллафранкские континентальные образования [*Elephas meridionalis* Nestl; *Equus stenonis* Cocchi и др.] Италии, „краги“ Англии и др. Отнесение этих образований к плейстоцену хорошо согласуется с антропологическими данными. Первые орудия и остатки человека появились на Яве (по Ф. Кенигевальду) и в Африке (по К. Оклэю) в виллафранкскую эпоху вместе с первыми слонами и лошадьми. Виллафранкская эпоха же большинством исследователей сопоставляется с Дунайским и Гюнцским оледенениями. Синхронными калабрийско-виллафранкским слоям в Европейской части СССР, по А. И. Москвитину (⁸, ⁹), являются акчагыльские и апшеронские отложения, в которых в юго-восточной части Русской платформы обнаружены следы ледникового климата. Последние представлены ленточными слоями, следами смятий, паковым льдом донных прибрежных осадков, холоднолюбивым характером флоры, наличием мерзлотных котлов и т. п. Описанные выше галечники Малого Кавказа, подстилающие и покрывающие их покровные долеритовые базальты и андезито-базальты, а также пресноводно-озерные диатомитовые отложения бассейна р. Воротан, бассейна оз. Севан, Араратской и Ширакской котловин, в общем, составляют единый формационный комплекс, по условиям образования существенно отличающийся от подстилающих вулканогенно-обломочных свит миоплиоцена. Они разграничены регионально выраженным перерывом и несогласием, при этом время образования указанного верхнеплиоценового формационного комплекса знаменует собой начало формирования современного рельефа Малого Кавказа.

Совокупность же всех приведенных данных подтверждает точку зрения тех исследователей, которые считают целесообразным провести границу между плиоценом и антропогеном по подошве акчагыла (¹⁰).

Ереванский государственный университет

Ա. Ն. ԳԱԲՐԻԷԼՅԱՆ

Հայաստանի հնագույն զլաքարերի հասակի ու անտրոպոգենի ստորին սահմանի մասին

Հայաստանի տարբեր շրջաններում, ինչպես նաև Փոքր Կովկասի նրան կից մասերում տարածված են զլաքարային գոյացումներ, որոնք զիսկնացված են, և սովորաբար 3—7⁰ անկումով խորասուզվում են ձրաքարի ու Բախ սինկլինորային զոգավորութունների

բի պլեխտոցենյան լճա-կոնտինենտալ նստվածքների տակ: Այդ զլաքարերը, որոնք առաջացել են ստորին պլիոցենյան հրաբխա-բեկորային շերտախմբի քայքայումից, մեծ տարածում ունեն երևանի շրջակայքում և արևմտյան Դարալագյազում, որտեղ նրանք կազմում են Սովետաշենի և Աղավնաձորի թեք սարահարթերը: Նույն հասակի զլաքարերը մերկանում են նաև Նախիջևանի ինքնավար ռեսպուբլիկայում՝ Որոտան գետի ավազանում, Շիրակի զոգավորության եզրերում: Այդ զլաքարային զոյացումների հասակի որոշման համար կան հետևյալ տվյալները:

1. Շոռաղբյուրի անտիկլինալային հովտում 6-րդ դարավանդը (որը խոցարյան հասակի է), հատում է Սովետաշենի զլաքարերին:

2. Սովետաշենի զլաքարերը, Արարատյան զոգավորությունում ծածկվում են լճային նստվածքներով, որոնց մեջ հայտնաբերված է ստորին չորրորդական դարաշրջանի բնորոշ բրածո կաթնասունային ֆաունա:

3. Շիրակի լեռնաշղթայի հարավային լանջերում, զլաքարերից կազմված հարթավայրի մակերեսում հայտնաբերված են ստորին-չորրորդական ժամանակաշրջանի նախադարյան մարդու դործիքներ: Այստեղ նույնպես, զլաքարերը գետի հարավ աստիճանաբար խորասուզվում են Շիրակի զոգավորության ստորին պլեխտոցենի հասակի լճային նստվածքների տակ, և հայտնաբերված են հորատման անցքերի միջոցով 270—300 մ. խորությունների վրա:

4. Որոտան գետի ավազանում նկարագրվող զլաքարերը տեղադրված են վերին պլիոցենյան հասակի դիատոմային նստվածքների վրա և ծածկվում են իրար լուրի սարահարթի անդեզիտո-բազալտային լավաներով, որոնք նույնպես վերին պլիոցենին են վերագրվում:

5. Փոքր Կովկասի հարավ-արևելյան խորասուզման վայրում նշված զլաքարերը ֆոցիալ կերպով փոխարինվում են ստորին և միջին ապշերոնյան ֆաունայով բնութագրվող քաղցրահամ-ջրային լճային նստվածքներով:

Վերը թվարկված փաստերը բերում են մեզ այն համոզման, որ Փոքր Կովկասի գոնազան շրջաններում տարածված հնագույն զլաքարերը վերին պլիոցենյան հասակի են և ենթադրաբար կարող են վերադրվել վերին ալչադիին կամ ստորին ապշերոնին: Նրանք հասակի տեսակետից համարյա համարժեք են իդրարդի, Քանաքեռի, Լոռու, իրար լուրի և Ախալքալախի հրաբխային սարահարթերը կազմող անդեզիտո-բազալտային լավաներին:

Առաջներում հեղինակն արտահայտել էր այն միտքը, որ այդ զլաքարերը ֆլյուվիոգլացիալ ծագում ունեն (5): Նման եզրակացության եկան հետազայում Ա. Տ. Ասլանյանը և Ս. Բ. Բալյանը (6):

Նկարագրված զլաքարերի վերին պլիոցենյան հասակի որոշումն ունի կարևոր նշանակություն անտրոպոգենի (չորրորդական պերիոդի) ստորին սահմանի հարցի պարզաբանման համար:

1948 թ. Լոնդոնում տեղի ունեցած միջազգային երկրաբանական կոնգրեսի 18-րդ սեսիայում որոշում ընդունվեց չորրորդական պերիոդի ստորին սահմանն անցկացնել այն նստվածքների հիմքով, որոնք պարունակում են սառցադաշտային կլիմայի հետքեր:

Այդ որոշման հիման վրա, դիտնականներն այժմ չորրորդական պերիոդին են վերագրում Խտալիայի կալաբրիյան ծովային ու վիլաֆրանկի կոնտինենտալ նստվածքները, Անգլիայի «կրազները» և այլ գոյացումները, որոնք առաջներում վերագրվում էին պլիոցենին: Հարցի նման լուծմանը լրիվ համապատասխանում են նաև մարդաբանական (անտրոպոլոգիական) տվյալները: Նախնադարյան մարդու հնագույն բրածո մնացորդները և քարե դործիքները հայտնաբերվել են ժամա կղզում և Աֆրիկայում վիլաֆրանկին հասակակից նստվածքներում, ձիու և փղի առաջին բրածո մնացորդների հետ միասին: Սովետական Միության եվրոպական մասում ըստ Ա. Մ. Մոսկովիտինի, վիլաֆրանկին հասակակից նստվածքներ են համարվում ալչադիյան ու ապշերոնյան գոյացումները, որոնցում նույնպես հայտնաբերված են սառցադաշտային կլիմայի հետքեր: Խտալիայի վիլաֆրանկին, Անգլիայի «կրազները»-ին ու ՄՄՌՄ-ի եվրոպական մասի ալչադիին ու ապշերոնին ըստ հասակի համարժեք են Հայաստանի ու Փոքր Կովկասի վերը նկարագրած զլաքարերը, ինչպես նաև դիատոմային նստվածքներն ու անդեզիտո-բազալտային լավաները:

Հետևաբար, վերջիններս նույնպես պետք է վերադրվեն անտրոպոգենին:

Այսպիսով, հոգվածում բերվող տվյալները հաստատում են այն հեղինակների տե-
սակետները, որոնք գտնում են, որ անտրոպոգենի ստորին սահմանը պետք է անցկացնել
պլատինի հիմքով:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1 Л. А. Авакян, Изв. АН АрмССР, сер. геол. и геогр., № 4 (1957). 2 А. Т. Асланян, Вопросы геологии и гидрогеологии АрмССР, Изд. АН АрмССР, 1956. 3 А. А. Габриелян, Д. П. Исаханян, А. И. Адамян и С. П. Бальян, Научные труды, Ереванского Гос. университета, т. 52, 1955. 4 В. Е. Ханн, В. В. Тихомиров и Т. А. Горшенин, ДАН СССР, т. XXII, № 4 (1950). 5 А. А. Габриелян, ДАН СССР, т. IV, № 2 (1946). 6 А. Т. Асланян и С. П. Бальян, БМОИП, отд. геол., т. XXVIII (6) (1953). 7 В. И. Громов, Бюлл. комисс. по изуч. четв. пер., № 15 (1950). 8 А. И. Москвитин, БМОИП, отд. геол., т. XXXI (2) (1956). 9 А. И. Москвитин БМОИП, отд. геол., т. XXXII (2) (1957). 10 А. А. Габриелян, Научные труды Ереванского гос. универси-
тета, т. 37, 1952.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. О. Казарян и Э. С. Авунджян

Об изменении аминокислотного состава листьев в связи с наступлением генеративной фазы развития растений

(Представлено Г. Х. Бунятном 17. III. 1958)

Наступление генеративной фазы развития у однолетних растений является переломным этапом в их жизнедеятельности, приводящим к формированию семян и к быстрому старению и отмиранию растений. Эта фаза развития вызывает глубокие изменения в ходе общей жизнедеятельности растений. Изменяется направленность действия ферментов (¹—⁴ и др.), активность окислительных ферментов (⁵—⁸ и др.), интенсивность фотосинтеза (¹, ⁵, ⁸—¹¹ и др.), энергия возобновления молекул белков и хлорофилла в листьях (¹¹—¹⁴), направленность передвижения ассимилятов из листьев (¹⁴—¹⁶) и другие важнейшие процессы жизнедеятельности. Отмеченные выше коренные физиолого-биохимические изменения связаны, в первую очередь, с воздействием светового режима, воспринимающегося листьями растений короткого или длинного дня. Отсюда можно заключить, что влияние оптимальных фотопериодов прежде всего приводит к изменению хода обмена и качества веществ, синтезирующихся и передвигающихся из листьев к растущим конусам нарастания. Меристематические клетки энергично растущих почек в зависимости от природы этих веществ дифференцируются в направлении или формировании генеративных или же вегетативных органов.

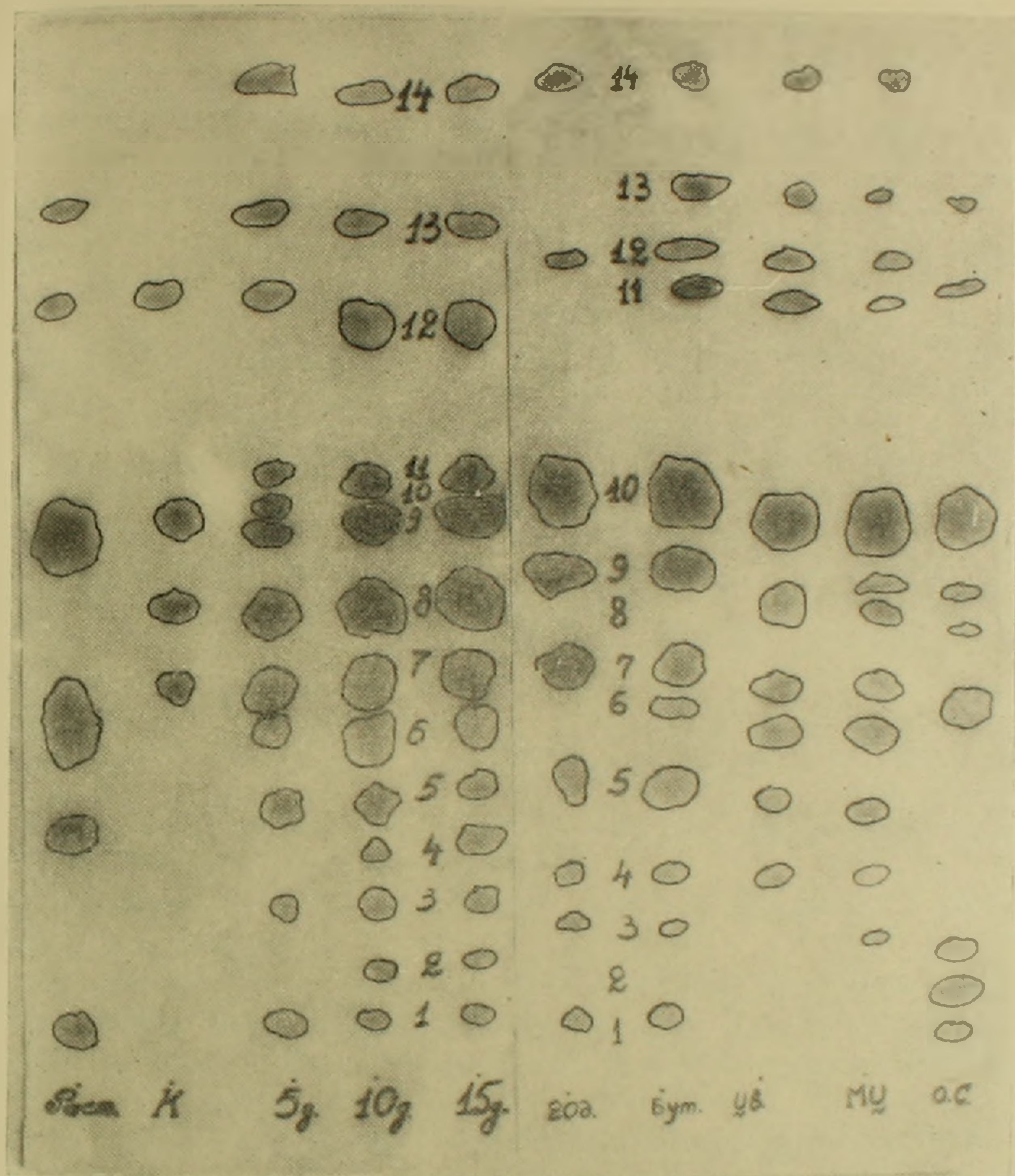
Исходя из этого, мы предполагали, что в связи с влиянием оптимальных фотопериодов должны измениться как качество, так и число свободных аминокислот, синтезирующихся в листьях и переходящих к клеткам конуса нарастания. Для проверки этого предположения нами были проведены опыты с типично короткодневными растениями краснолистной периллы. Растения, высаженные в глиняные вазоны и имеющие одинаковую вегетативную мощность, до начала опыта находились в условиях длинного дня. Затем через каждые 5 дней одна группа растений переносилась в условия короткого 10-часового дня. При такой постановке опыта через 50 дней мы имели различные группы растений, находящиеся на разных фазах генеративного развития, одна — в фазе созревания семян, другая — цветения, третья — бут-

низации и т. д. Контрольные растения за это время нормально вегетировали.

Листья разрезались на мелкие куски и сразу фиксировались в вакуум-сушилке при 70—75°. После высушивания листовая масса экстрагировалась в кипящем 70% метаноле. Удаление белков и прочих веществ производилось с помощью 10% раствора уксуснокислого свинца и сернокислого натрия. Для дальнейшей очистки раствора аминокислот последний пропускался через колонку, наполненную катионитом (КУ—1). Элюция оставшихся аминокислот была произведена в нормальном растворе аммиака, избыток которого удалялся в вакуум-сушилке при 35—40° Ц, вплоть до получения сухого остатка. Остаток был растворен в теплом 10% изопропиловом спирте, а затем центрифугировался для получения прозрачного раствора. При получении хроматограмм аминокислот на фильтровальной бумаге наносились капли раствора одинаковой величины, которые соответствовали 25 мг сухого вещества экстракции листьев. Хроматографирование одномерное, восходящее и трехкратное. В качестве растворителя был использован раствор Войвуда (17). Проявление хроматограмм производилось 0,25% раствором нингидрина в ацетоне. Для идентификации ряда аминокислот использовались растворитель Виггинса и Виллиамса (18). Таблица по количественному определению аминокислот составлена на основании занимающей площади и густоты полученных пятен, и поэтому указанные количества являются приближительными.

Как показывает приведенная хроматограмма, число свободных аминокислот в листьях резко изменяется в зависимости от фазы развития и числа оптимальных фотопериодов. Минимальное число аминокислот (гликокол, треонин, глютаминовая кислота и триптофан) содержат взрослые листья длиннодневных контрольных растений. При этом обнаруженные аминокислоты оказывались в самом меньшем количестве. Значительно большее число аминокислот (цистин, аспарагин, аспарагиновая кислота, треонин, глютаминовая кислота, аланин, триптофан и фенилаланин) содержат молодые растущие листья длиннодневных растений. Появившиеся некоторые новые аминокислоты (фенилаланин, аланин, аспарагиновая кислота, аспарагин, цистеин), по-видимому, служат в качестве дополнительного источника для синтеза структурных элементов вновь образовавшихся клеток листа, так как эти листья являлись энергично растущими.

Но самыми интересными в отношении синтеза аминокислот оказались растения, подвергшиеся короткодневному фотопериодическому влиянию. Начиная с 5-кратного воздействия в листьях этих растений сразу появился ряд новых аминокислот (цистин, гистидин, аспарагин, аспарагиновая кислота, аланин, L-амино-масляная кислота, фенилаланин и лейцин), не обнаруженных в одновозрастных листьях длиннодневных растений. Эти новые аминокислоты участ-



Рост — растущий лист растения длинного дня; К — контроль — взрослый лист растения длинного дня; 5д — растения, получившие 5 коротких дней; 10д — растения, получившие 10 коротких дней; 15д — растения, получившие 15 коротких дней; 20д — растения, получившие 20 коротких дней; Бут. — растения, находящиеся в фазе бутонизации; Цв. — цветущие растения; Мц. — массово-цветущие растения; Ос. — растения, образующие семена.

Содержание свободных аминокислот в листьях периллы, подвергшейся коротко-дневному фотопериодическому воздействию различной продолжительности

Название аминокислот	Длинный день		Короткий день			20 закл. бутониз.	25— бутониз.	35—нач. цвет.	40—мас. цвет.	50—созрев. семян
	молод. растущ. листья	норм. развит. листья	5— вегет.	10— вегет.	15—зак. бутон.					
Цистин	X	—	X—	X—	x	X—	X—	—	—	x
Лизин	—	—	—	X—	X—	—	—	—	—	XX
Гистидин	—	—	X—	x—	X—	X—	X—	—	X—	x
Аргинин	—	—	—	X—	X—	X—	X—	X	X—	—
Аспарагиновая кислота	XXX	—	x	XX	XX	—	XX	x	XX	XX
Аспарагин	XX	—	x	x	x	XX	x	X—	x	—
Гликокол	—	X	x	XX	XX	XX	XX	x	XX	x
Трионин	x—	X	XX	XXX	XXX	—	—	—	x	x
Глютаминовая кислота	XX	X	XX	XXX	XXX	XX	XX	x	x	x
Аланин	XX	—	x	—	—	XXX	XXX	XX	XXX	XXX
L-аминомасляная к-та	—	—	X—	XX	XX	—	—	—	—	—
Метионин	—	—	—	—	—	X	x	XX	x	x
Триптофан	x	X—	X—	X—	X—	—	X—	X—	x	—
Фенилаланин	X	—	X—	x—	x—	—	x	X—	—	x
Лейцин	—	—	X	x—	X—	X	X—	x—	X—	—

Условные обозначения:—отсутствуют, X—следы; x малое количество; XX достаточное количество; XXX большое количество.

бывают в синтезе белков, характерных для клеток, формирующих генеративные органы.

Максимальное число и количество аминокислот всегда содержат листья, подвергшиеся воздействию 10, 15, 20 и 25-дневных фотопериодов, приводящего к образованию лишь бутонов. С образованием соцветия и созревающих семян число и общее количество аминокислот постепенно уменьшаются. Но, тем не менее, и у листьев этих групп растений число и количество аминокислот оказались больше, по сравнению с числом аминокислот, обнаруженных в листьях контрольных растений.

Эти данные показывают, что в действительности, под влиянием оптимальных фотопериодов, изменяется обмен веществ, приводящий, в первую очередь, к усилению синтеза свободных аминокислот. В результате изменяются качества веществ, переходящих из листьев к конусам нарастания. Наступление генеративной фазы развития и формирование генеративных органов, т. е. дифференциация меристематических клеток конуса нарастания в направлении образования генеративных органов, связано именно с качеством веществ, поступающих в растущие клетки конуса нарастания.

**Բույսերի տերևներում ամինոթթուների կազմի փոփոխությունը
կապված գեներատիվ զարգացման հետ**

Նախնական տվյալները ցույց են տալիս, որ համապատասխան ֆոտոպերիոդները պայմաններում բույսերի տերևներում ֆիզիոլոգիական պրոցեսների ընթացքի և ուղղվածության փոփոխության հետ միասին փոփոխվում է և այն նյութերի որակական կազմը որոնք ստեղծվում են տերևներում և շարժվում են դեպի աճման կոնները: Այդ նյութերը են, որ պայմանավորում են աճման կոնների մերիստեմատիկ բջիջների դիֆերենցիացիան գեներատիվ կամ վեգետատիվ օրգաններ կազմավորելու ուղղությամբ:

Նրանցով վերահիշյալից հեղինակները ենթադրում են, որ օպտիմալ ֆոտոպերիոդների ազդեցության տակ պետք է փոփոխվեն տերևներում եղած ազատ ամինոթթուների կազմը:

Այս ենթադրության ստուգման նպատակով կարճ օրվա պերիլլայի մի խումբ բույսեր ենթարկվել են 5, 10, 15 և ավելի կարճ օրվա ազդեցության և այնուհետև նրանց տերևներում որոշվել ազատ ամինոթթուների կազմը խրոմատոգրաֆիկ մեթոդով:

Ստացված խրոմատոգրաման, որը բերված է հոգվածում, ցույց է տալիս, որ 5 կարճ օրվա ազդեցությունից տերևներում ազատ ամինոթթուների քանակը հավասար կերպով աճում է, երկար օրվա պայմաններում աճեցված բույսերի տերևների ազատ ամինոթթուների համեմատությամբ: Բույսերի մոտ հասուն սերմերի առաջացումից հետո ամինոթթուների քանակը տերևներում աստիճանաբար պակասում է:

Այս տվյալները ցույց են տալիս, որ իրոք օպտիմալ ֆոտոպերիոդների պայմաններում փոփոխվում են տերևներից դեպի աճման կոնները շարժվող նյութերի որակը, որի հետևանքով աճման կոնների մերիստեմատիկ բջիջները դիֆերենցիվում են գեներատիվ օրգանների կազմավորման ուղղությամբ:

ЛИТЕРАТУРА — ԴՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ А. Л. Курсанов и К. Брюшкова, „Биохимия“, т. 5, № 2 (1940). ² В. И. Нилус и О. Н. Павленко, „Биохимия“, т. 5, № 1 (1940). ³ Н. М. Сисакян, „Биохимия“, т. 2, № 2 (1937). ⁴ В. О. Казарян, Стадийность развития и старения однолетних растений. Изд. АН АрмССР, Ереван, 1952. ⁵ Н. Н. Назаров, Физиология растений, Изд. АН АрмССР, Ереван (1952). ⁶ В. М. Катуский, „Изв. АН СССР“, сер. биол., № 1 (1939). ⁷ Ф. Кизд К. Вест и Г. Бригс Pros, Roy. Soc., Ser. B. 12 (1921). ⁸ Г. С. Горбунова, Тр. БИН АН СССР сер. 4, вып. 11 (1956). ⁹ В. М. Катунский, Сб. раб. по физ. раст. им. К. А. Тимирязева, 1941. ¹⁰ В. А. Бриллиант, Фотосинтез как процесс жизнедеятельности растений. Изд. АН СССР 1941. ¹¹ В. О. Казарян, Г. Г. Габриелян и В. И. Агабабян, ДАН АрмССР, т. XXIV, № 5 (1957). ¹² Ф. В. Турчин, М. А. Гуминская и Е. Г. Плышевская, Изв. АН СССР, серия биол., 6 (1953). ¹³ Ф. В. Турчин, М. А. Гуминская и Е. Г. Плышевская, Физиолог. растений, т. 2, № 1, (1955). ¹⁴ В. О. Казарян и Э. С. Авунджян, ДАН СССР, т. 96, № 1, (1954). ¹⁵ В. О. Казарян и Н. В. Балагезян, ДАН СССР, т. 103, № 2 (1955). ¹⁶ В. О. Казарян, Н. Е. Закарян и Н. В. Балагезян, Изв. АН АрмССР, сер. биол., т. 9, № 10, (1956). ¹⁷ А. А. Вейвуд Biochem. Journ., v. 45, № 4 (1949). ¹⁸ L. F. Ф. Виггинс и С. Виллиамс, Nature, v. 170, 432⁰ (1951).

