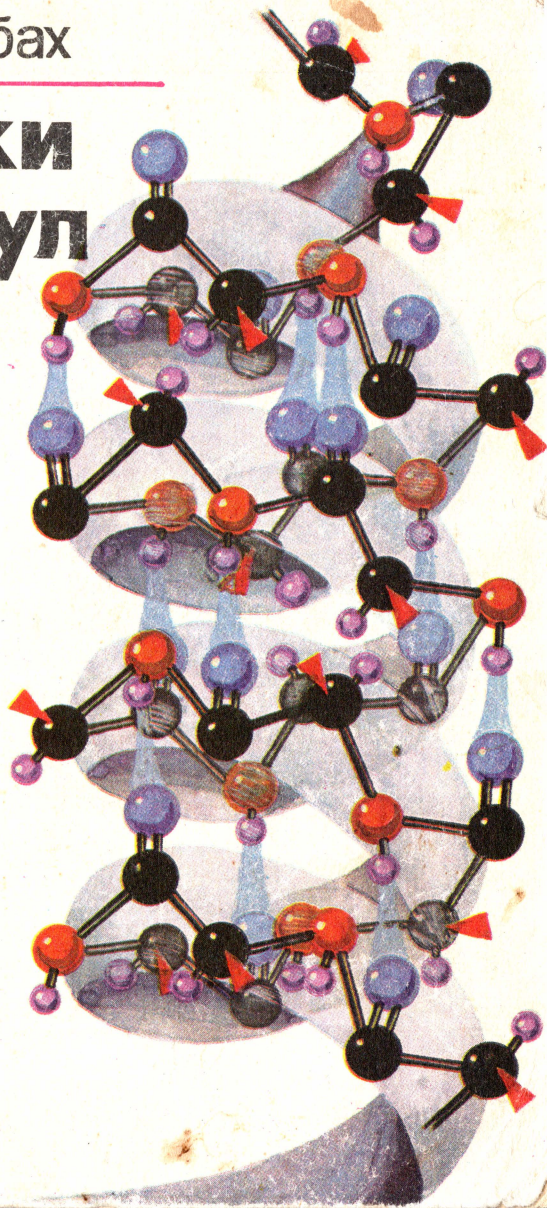


Хайнц Раубах

Загадки молекул





Heinz Raubach

Rätsel um das Molekül

Urania-Verlag Leipzig Jena Berlin

Хайнц Раубах

Загадки молекул

Перевод с немецкого

А. В. Марковича и З. Я. Хавина

Ленинград

«Химия»

Ленинградское отделение

1979

547
P25
УДК 547.1

Раубах Х.

P25 Загадки молекул: Пер. с нем. — Л.: Химия, 1979. — 176 с., ил. — Лейпциг: Урания, 1976.

В книжке рассказано о строении молекул различных органических соединений — красителей, пахучих веществ, репеллентов, аттрактантов, каучуков и резин. Читатель узнает об архитектуре биополимеров, фагов и вирусов, об изменениях наследственного кода на молекулярном уровне.

Книжка написана популярно и иллюстрирована многочисленными цветными рисунками, молекулярными схемами и моделями. Адресована она широкому кругу читателей, интересующихся химией, преподавателям и студентам вузов, учителям и школьникам.

Иллюстрации Х.-Д. Немитца.

Р 20504-135
050(01)-79 135.79.1803000000

547

©Urania-Verlag Leipzig.
Jena · Berlin, Verlag für
populärwissenschaftliche
Literatur, Leipzig, 1976

Перевод на русский язык,
© Издательство «Химия», 1979

ОТ ПЕРЕВОДЧИКОВ

Небольшая книжка профессора Х. Раубаха «Загадки молекул» — одна из книг научно-популярной серии «Акцент», выпускаемой в ГДР. Цель этой серии — привлечь внимание широкого круга читателей к современным проблемам познания окружающего мира. Предлагаемая книжка, несомненно, будет интересна советскому читателю. Автор раскрывает «загадки молекул», показывая зависимость между «архитектурой» молекул и свойствами различных органических соединений. Читатель узнает, какие особенности строения молекул определяют антидетонационные достоинства горючего или биоразлагаемость моющих веществ, от чего зависят запах, способность веществ отпугивать или привлекать насекомых, какие соединения являются красителями; чем объяснить эластичность или поразительную для органических соединений жаростойкость некоторых материалов и как эти свойства используются в практике. В книге содержатся сведения о структуре важнейших материальных носителей жизни — белков и нуклеиновых кислот, о химической записи наследственного кода и о том, как этот код проявляется при биосинтезе белка.

В столь небольшой по объему книжке, естественно, нельзя найти исчерпывающие, де-

тальные ответы на все вопросы — как? почему? Но несомненно, что она поможет читателю ориентироваться в том широком круге проблем, которые затрагивает.

Автор подчеркивает важность научного, технического и экономического сотрудничества социалистических стран и ответственность деятелей современной науки за гуманистическое использование ее успехов.

Книжка рассчитана на читателя, уже имеющего представление об основах химии, в том числе и органической. Русский перевод снабжен примечаниями, которые казались необходимыми для того, чтобы сделать его доступным и для читателей с более скромными химическими знаниями.

Кроме того, в примечаниях даны некоторые сведения, появившиеся за последние годы или представляющиеся важными в историческом плане.

МИР, КОТОРЫЙ МЫ ПОЗНАЕМ

Человек находится в активном взаимодействии с окружающей его природой. Он преобразует ее в соответствии со своими потребностями. Постепенно человек научился использовать природные вещества не только в их первоначальном виде, но и перестраивая их материальную структуру.

Когда-то в поисках сущности вещей люди пытались объяснить многие явления действием сверхъестественных сил. Но теперь мы знаем, что в основе всех процессов и явлений на Земле, как и во всей Вселенной, лежат материальные причины. Чем глубже мы проникаем в материю, чем лучше узнаем ее строение и формы движения, тем более спадает покрывало таинственности. Человек постигает все формы организации материи — от простейшей (например, в виде химического соединения) до высокоорганизованной (в том числе познает самого себя).

Большой вклад в понимание материального единства мира внесла химическая наука, рассматривающая связь между строением веществ, их свойствами и взаимодействием, а также законы превращения веществ.

Все организмы, как известно, представляют собой определенные структуры, и какими бы сложными ни были эти структуры, все они в конечном счете — химические соединения. Образование важнейших «кирпичиков жизни» из простых неорганических веществ доказано экспериментально. Возникновение жизни на Земле получило объяснение без представления об «акте творения». «Строительный план», по которому все это совершалось, заложен в закономерностях развития материи.

Примерно четыре миллиарда лет тому назад на нашей Земле возникло то, что мы теперь определяем как жизнь. Человечеству же не потребовалось даже 200 лет, чтобы познать важнейшие этапы развития жизни от ее возникновения до современного состояния. При этом многие важные сведения были получены за последние десятилетия, и теперь картину возникновения жизни мы можем обрисовать на молекулярном уровне. Подобно тому как по сохранившимся историческим памятникам можно проследить пути развития человеческой культуры, по превращению простых молекул во все более сложные структуры можно представить себе переход от неживой материи к живой.

Усложнение структуры молекул затрагивается в той области органической химии, которая изучает, по выражению академика А. Н. Несмеянова, «архитектуру молекул». Основным строительным материалом всего живого является, как известно, углерод. Построение углеродного скелета и перестройка его ведут к по-

лучению самых различных веществ с разнообразнейшими строением и свойствами.

В предлагаемой вниманию читателя небольшой книжке рассмотрены на молекулярных моделях самые разнообразные структуры — от простейших органических соединений до веществ со сложной архитектурой цепных молекул, имеющих форму спирали и двойной спирали.

Перед человечеством стоит ряд актуальных проблем, решению которых может способствовать познание химического строения вещества. Приведем несколько примеров. Народонаселение Земли ежегодно увеличивается примерно на семьдесят миллионов, и нередко поднимается вопрос — способен ли наш земной шар в будущем обеспечить достаточное количество пищи. Наряду с дальнейшим освоением пока еще неплодородных земель, можно — с помощью химических знаний — улучшать удобрения, совершенствовать методы растениеводства, уборку урожая, борьбу с вредителями, что приводит к более высокому выходу сельскохозяйственной продукции. Среди новых форм борьбы с сельскохозяйственными вредителями важную роль играют средства, отпугивающие и привлекающие насекомых.

Резервы дополнительного питания для человечества может дать также получение вкусных белковых продуктов не из животных, а из растительных организмов, находящихся в огромных количествах в Мировом океане. Белковые вещества могут быть синтезированы также микробиологическим путем из сырья, кото-

рое сегодня еще «растрачивается» только как источник энергии.

Рост материальных и культурных потребностей человека сопровождается увеличением потребления электроэнергии — той формы энергии, которую легче всего передавать на большие расстояния и превращать в другие формы энергии. Пока большую часть энергии получают, сжигая органические соединения — уголь, нефть, природный газ, т. е. в результате превращения химической энергии. Между тем, современные носители энергии можно было бы использовать только для превращения в новые вещества, если бы удалось найти удачное техническое решение проведения термоядерного синтеза, т. е. осуществить на Земле процесс, аналогичный происходящему на Солнце. При использовании атомной энергии расходуется минимальное количество вещества; этот способ и технически наиболее чистый*. Осуществление его было бы неоценимым выигрышем для сырьевого баланса грядущего столетия.

* Ядерная энергия может выделяться как при делении тяжелых ядер (например, урана), так и при синтезе более тяжелых ядер из более легких (например, ядер гелия из двух ядер дейтерия — тяжелого изотопа водорода). При слиянии ядер дейтерия, содержащихся в 1 л морской воды в виде тяжелой воды, может быть получено такое же количество энергии, как и при сгорании 100 л нефти. — *Прим. перев.*

В ЧЕМ ЦЕННОСТЬ НЕФТИ

В последние десятилетия, особенно в связи с научно-технической революцией, на первый план выступила проблема расходования сырья. Потребление нефти и природного газа, основного химического сырья, возрастает столь стремительно, что возникают тревожные вопросы: как долго человечество еще будет обеспечено запасами сырья, не грозит ли нам истощение мировых запасов нефти? Мрачные прогнозы выдвигались уже в шестидесятих годах прошлого столетия. Не исключено, что это позволяло владельцам нефтяных фирм манипулировать ценами на нефть... Вопреки всем «объективным» предсказаниям именно с 1859 по 1945 г. к уже известным мировым запасам нефти добавились вновь открытые месторождения, оцененные в 14,8 млрд. т. За это же время добыто было только 6,75 млрд. т нефти. С 1945 по 1955 г. добыто 5,15 млрд. т сырой нефти, а запасы вновь открытых месторождений составили 18,2 млрд. т. К концу 1959 г. надежно оцененные мировые запасы нефти возросли более чем на 40 млрд. т. В том же году добыто было 946 млн. т.

В последние 10 лет открыты новые богатые месторождения нефти — на шотландском и природного газа — на голландском морском побережье. Предполагается, что запасы нефти в Сахаре и Ливии больше, чем на Ближнем Востоке. На 1973 г. мировые запасы нефти составили около 90 млрд. т при ежегодной добыче около 2,8 млрд. т.

Обширные месторождения нефти и природного газа открыты в Советском Союзе в Западной Сибири, в частности в Саяно-Алтайском.

Открытие сибирских месторождений связано со значительно большими трудностями, чем, например, в Кувейте, где на ограниченном пространстве сконцентрированы огромные нефтяные запасы. Кувейтские источники расположены на глубине всего 900—1200 м, и нефть находится под давлением газа. Если источник истощается, буровые вышки на гусеничном ходу перетягивают на новое место; демонтажа и нового строительства не требуется. На нефтяном поле Бургана только на 770 кв. км приходится 298 источников. Транспортировка нефти не представляет каких-либо трудностей, так как нефтяные поля расположены вблизи побережья Персидского залива и короткий нефтепровод подает нефть в крупнейшую танкерную гавань мира Мина-аль-Ахмади.

В Сибири открытия новых месторождений могли быть сделаны только на основе научных прогнозов и с применением новой техники. Современная теория возникновения нефти и природного газа позволила предсказать распределение главных зон подземных кладовых. Пос-

ле этого был составлен план работ для гигантской области. Уже больше 10 лет буровые с успехом эксплуатируются.

Сибирские нефть и природный газ изменили темпы развития Сибири, повлияли на темпы роста энергетики и химической промышленности СССР. Открытия продолжаются. Севернее Самотлора начата эксплуатация Уренгойского месторождения природного газа. В мире известно около тридцати таких месторождений, как Самотлор и Уренгой. Большие месторождения нефти и природного газа обнаружены также в районах Иркутска и Братска. Геологи полагают, что нефть и природный газ будут найдены в области шельфа Карского моря и моря Лаптевых, в Восточносибирском и Чукотском морях и что нефтеносные слои простираются под дном Ледовитого океана почти до 85° северной широты.

Для перекачки нефти и газа в Советском Союзе построены крупнейшие нефте- и газопроводы.

Опыт СССР полезен также для ГДР. Советскими геологами были открыты большие запасы природного газа в районе Зальцведель — Пенкензен и в Меллине. С помощью советских поставок страны СЭВ почти полностью обеспечивают свою потребность в нефти и газе. СССР оказал решающую помощь при строительстве нефтеперерабатывающего завода в Шведте, который находится в ГДР на западном конце нефтепровода «Дружба» протяженностью 4000 км. В 1964 г. в Шведте вступила в строй первая очередь завода производительностью

2 млн. т.; нефть перерабатывается в сырой бензин, а бензин — в высокооктановое карбюраторное и высокосортное дизельное горючее. В 1965 г. вступила в строй столь же крупная вторая очередь завода, а также установка для получения ароматических и олефиновых углеводородов. Нефтеперегонный завод в Шведте снабжает нефтепродуктами химический комплекс в Галле.

ПЕРЕГОНКА И КРЕКИНГ — ДВА ВАЖНЕЙШИХ ПРОЦЕССА

Когда в месторождении нефть находится под давлением газа и бурение проведено правильно, то из скважины она выбрасывается фонтаном с сине-зелеными переливами. Часто нефть бывает коричневатой от примесей грязи. Нефть — это сложный раствор, образованный несколькими сотнями органических соединений, причем ее состав может значительно меняться в зависимости от месторождения. Пенсильванская нефть, например, имеет в своем составе лишь немного нафтеннов (циклоалканов — несложных алканов кольчатого строения), советская нефть некоторых месторождений содержит их до 80%.

Нефть применяли задолго до того, как был исследован ее состав. Эта резко пахнущая жидкость может гореть, греть, освещать. И насколько проще употребление ее по сравнению с углем! Повернул кран — и она течет...*

* Преимуществом нефти как горючего по сравнению с углем является выделение в 1,5—2 раза большей теплоты сгорания. — *Прим. перев.*

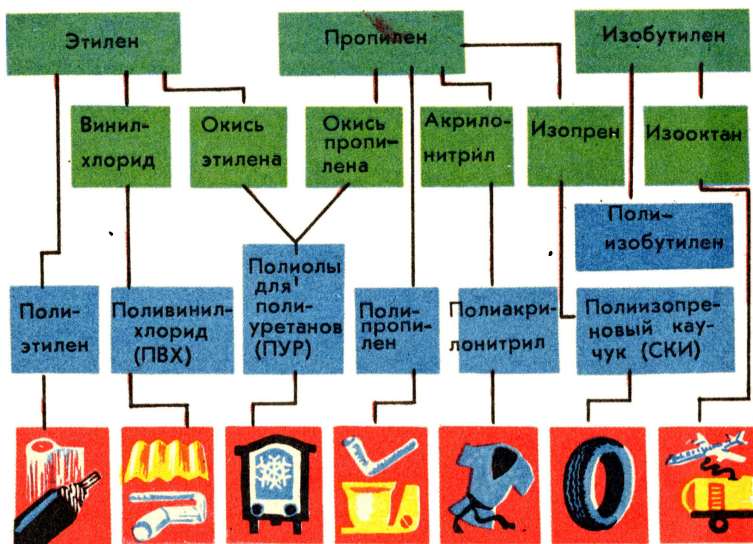


Рис. 1. Переработка газов крекинга.

На основе главных компонентов газов крекинга можно синтезировать целый ряд промежуточных продуктов, дальнейшая переработка которых дает нужные материалы: упаковочные пленки, изоляцию для кабелей, твердые и мягкие пенопласты, детали кухонных комбайнов, синтетические волокна (синтетическую шерсть), эластомеры (каучуки) и горючее для двигателей.

На нефтеперерабатывающих заводах смесь жидкостей разделяют — перегоняют, экстрагируют. При прямой перегонке сырой нефти сперва получают четыре фракции:

Пределы кипения

Продукты

40—200 °C

Сырой бензин

200—250 °C

Керосин (осветительное
масло)

250—300 °C

Дизельное и котельное
топливо (газойль)

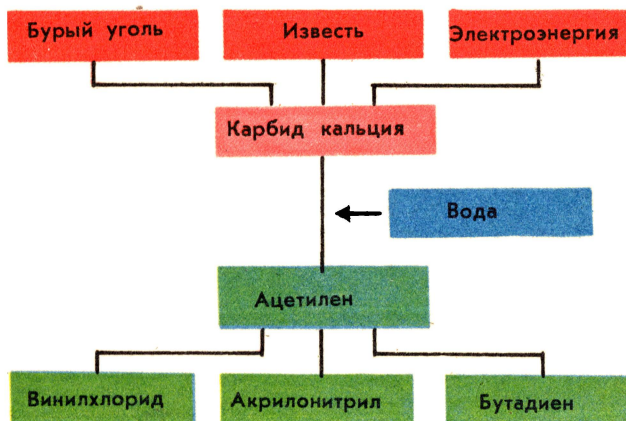
Выше 300 °C

Котельное топливо, сма-
зочное масло, парафи-
новое масло, твердый
парафин; вазелин

Остатками являются пек и асфальтоподоб-
ные продукты.

Рис. 2. Уголь как сырье.

Химия ацетилена, основанная на использовании угля и извести, является в ГДР важнейшим источником получения соединений углерода. Наряду с винилхлоридом и акрилонитрилом из ацетилена получают также 1,3-бутадиен — исходное вещество для буна-каучука.



Сырой бензин путем дальнейшей тонкой перегонки на высокой колонне разделяют большей частью еще на четыре фракции:

<i>Пределы кипения</i>	<i>Продукты</i>
40—70 °С	Петролейный эфир (га-золин)
70—90 °С	Легкий бензин
90—120 °С	Лигроин (лаковый бензин)
120—200 °С	Тяжелый бензин

Все эти фракции представляют собой смеси из большого числа соединений. Особенный интерес в связи с использованием в двигателях внутреннего сгорания представляют бензиновые фракции. Поэтому на нефтеперерабатывающих заводах стремятся получать как можно больше бензина.

Возможность повысить выход бензина была найдена почти случайно. В одном из опытов по перегонке смесь была перегрета. Оказалось, что выход бензина из перегретой смеси выше. Это было рождением крекинга — важнейшего нефтехимического процесса*.

Вскоре этот процесс стали применять в разнообразных вариантах — чисто термический крекинг, каталитический, под давлением и без

* Процесс повышения выхода бензиновой фракции, получивший позднее название крекинга, впервые предложен В. Г. Шуховым в 1891 г. — *Прим. перев.*

давления. Во всех случаях принцип один: расщепление высококипящих составных частей нефти до более легкокипящих соединений.

При крекировании образуется значительное количество газообразных продуктов расщепления — газов крекинга. Первоначально не знали, что с ними делать, — их просто сжигали в «факелах». Потом выяснилось, что в этих «отходах» содержится ценное сырье: этилен (этен), пропилен (пропен), изобутилен (метилпропен) — реакционноспособные соединения, которые путем химических превращений могут быть переработаны в ценные продукты: моющие средства, горючее, упаковочные пленки, пластмассовые материалы, синтетические волокна, лаки, изоляционные материалы, ядохимикаты (рис. 1). Другим важнейшим сырьевым источником для промышленности органического синтеза является уголь (рис. 2).

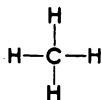
АРХИТЕКТУРА МОЛЕКУЛ

Органическая химия — это химия соединений углерода. Соединения углерода с водородом называются углеводородами. Существуют тысячи углеводородов, многие из них содержатся в природном газе и в нефти. Простейшим углеводородом является метан — главная составная часть природного газа. Молекула метана состоит из одного атома углерода и четырех атомов водорода.

Химики любят наглядность, поэтому они создали структурные формулы и разнообразные пространственные модели*. Особенно удачны полусферические (калотные — от французского *kalotte* — круглая шапочка) модели молекул по Стюарту и Бриглебу, учитывающие радиус действия отдельных атомов.

* Структурные формулы, а также разнообразные модели отражают реальную последовательность соединения атомов в образуемых ими молекулах, что вытекает из разработанной и сформулированной А. М. Бутлеровым в 1858—1861 гг. теории химического строения. — *Прим. перев.*

Для метана может быть дана суммарная формула (брутто-формула) CH_4 и структурная



Для построения объемной пространственной модели молекулы метана возьмем из ящика для моделей «атом» углерода и четыре «атома» водорода и соединим их так, чтобы атом углерода был окружен четырьмя атомами водорода. Собранная модель имеет тетраэдрическую форму*.

Многообразие органических соединений (сегодня их известны миллионы) основано на том, что атомы углерода также могут соединяться друг с другом. Если мы соединим, например, друг с другом два атома углерода, а к каждой из шести оставшихся связей присоединим по одному атому водорода, то получим молекулу этана. Подобным же способом (на основе структурных формул) можно построить модели более сложных молекул. Соединим друг с другом три

* Это значит, что атом углерода находится как бы в центре тетраэдра — правильной четырехгранной пирамиды, а четыре связанных с ним атома водорода располагаются по одному в вершинах тетраэдра. При этом валентные связи углерода направлены от центра тетраэдра к его вершинам, а угол между направлениями двух таких связей (угол связи) составляет $109^{\circ}28'$. — *Прим. перев.*

атома углерода, в следующий раз — четыре, затем — пять и более. Так возникает вытянутая (неразветвленная) цепь. Насытив оставшиеся у атомов углерода незанятые связи водородом, получим формулы и модели пропана, бутана и пентана. Таким способом можно построить формулы целого ряда углеводородов, начиная с метана, в котором каждое данное соединение отличается от предыдущего на одну CH_2 -группу. Это ряд нормальных, т. е. неразветвленных алканов (*n*-алканов, или *n*-парафинов) с общей суммарной формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. На рис. 3 для каждого из первых пяти членов этого ряда приведена суммарная формула, показаны стержневая и полусферическая модели.

По мере увеличения длины цепи алканов наблюдается переход от газов к жидкостям, а затем к воскообразным телам. Как следует из табл. 1, первые члены ряда алканов — от C_1 до C_4 — при нормальном давлении и комнатной температуре — газы; пентан и гексан представляют собой легкоподвижные жидкости, от C_{15} до C_{17} идут маслянистые продукты, а от C_{18} — твердые вещества.

Уже на простейших органических соединениях обнаруживается закономерная связь между строением и свойствами. Опытный химик часто может на основании «плана постройки» соединения сделать заключение о его свойствах и действии.

Рис. 3. Суммарные формулы (брутто-формулы), стержневые и полусферические модели некоторых нормальных алканов (от метана до *n*-пентана).

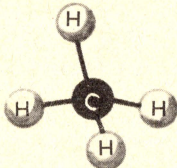

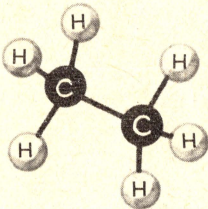
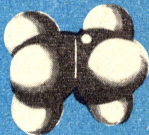
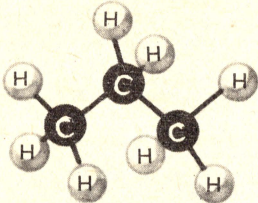
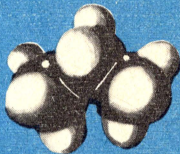
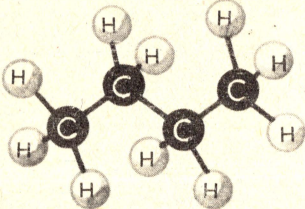
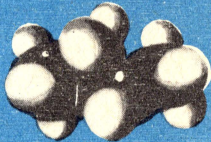
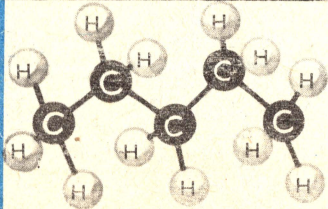
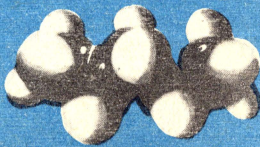
Суммарная формула	Стержевая модель	Полусферическая модель
Метан CH_4		
Этан C_2H_6		
Пропан C_3H_8		
Бутан C_4H_{10}		
Пентан C_5H_{12}		

ТАБЛИЦА 1

**Изменение свойств алканов
в зависимости от длины цепи**

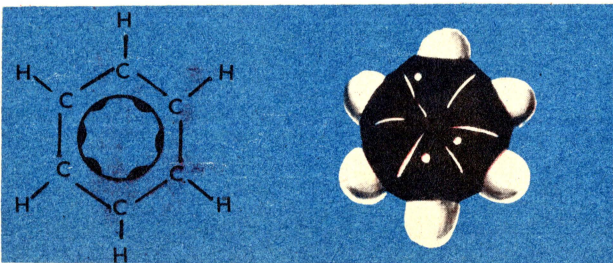
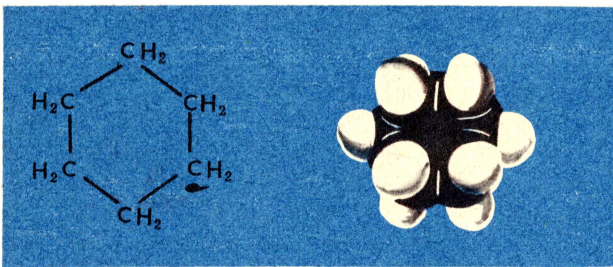
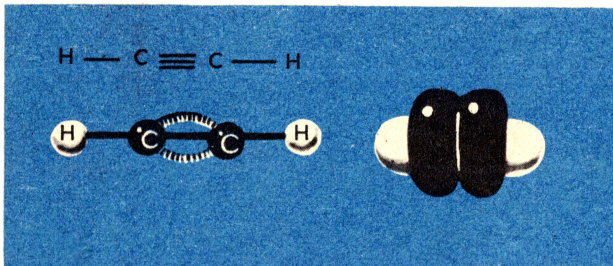
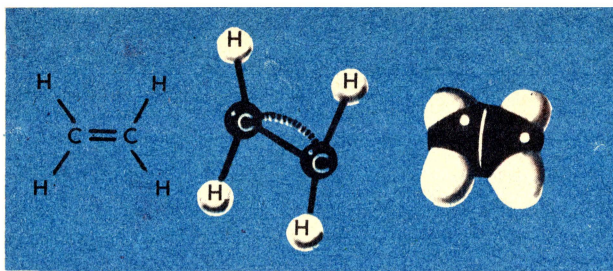
Формула	Название	Агрегатное состояние	
CH_4	Метан	Газы	
C_2H_6	Этан		
C_3H_8	Пропан		
C_4H_{10}	н-Бутан		
C_5H_{12}	н-Пентан	Жидкости	} легко- подвижные
C_6H_{14}	н-Гексан		
⋮			} масля- нистые
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	н-Пентадекан		
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	н-Гексадекан		
$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	н-Гептадекан		
$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	н-Октадекан	Твердые вещества	
$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	н-Нонадекан		
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	н-Эйкозан		
⋮			
$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	н-Триаконтан		
⋮			
$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	н-Тетраконтан		
⋮			

Рис. 4. Структурная формула, стержневая и полусферическая модели этилена (этена). Различные линии в стержневой модели подчеркивают неодинаковый характер связей в $\text{C}=\text{C}$ -связях.

Структурная формула, стержневая и полусферическая модели ацетилен (этина).

Структурная формула и полусферическая модель циклогексана.

Структурная формула и полусферическая модель бензола.



Углерод может образовывать с водородом также соединения, которые содержат меньше водорода, чем алканы. Например, общий состав этилена (этена) — C_2H_4 , т. е. он содержит на два атома водорода меньше, чем этан. Здесь между обоими атомами углерода образуется двойная связь, причем оба атома находятся уже в ином состоянии, чем в алканах; угол связи не является тетраэдрическим ($109^\circ 28'$) — он составляет 120° .

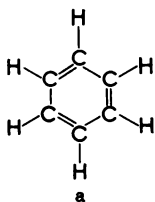
Для построения молекулы этилена мы должны взять из ящика для моделей «атомы» углерода с двойной связью (рис. 4).

В ацетилене (этине C_2H_2) имеются два атома углерода с тройной связью; угол связи составляет 180° . Используя «атомы» углерода в виде соответствующих полусфер, построим модель молекулы ацетилена (рис. 4).

Большое значение имеют циклические соединения, например циклоалканы (циклопарафины), такие как циклопентан и циклогексан, являющиеся представителями упомянутых ранее нафтеннов.

Важнейший среди так называемых ароматических циклических соединений — бензол. Химики прошлого столетия долго гадали, как построено вещество, которое отвечает составу C_6H_6 . Это соединение, очевидно ненасыщенное, но ведет оно себя совершенно иначе, чем этилен, пропилен или ацетилен. «Озарение» пришло А. Кекуле. Рассказывают, будто ему приснилась змея, которая кусает себя за хвост. Так он представил себе кольчатое строение молекулы бензола.

В настоящее время структуру бензола изображают так:



Формула *в* лучше всего соответствует особому взаимодействию (состоянию) связей в бензоле; при помощи круга в шестиугольнике она выражает, что три пары электронов бензольного кольца объединены в едином «секстете»*. Для более ясного понимания на рис. 4 показана полусферическая модель бензола.

* Формула *в* отражает особый характер и равноценность («выравненность», «ароматичность») всех связей между атомами углерода у бензола. Формулы *а* или *б* (формулы Кекуле) с тремя двойными (такими же, как у этилена) связями не вполне соответствуют химическому поведению бензола. — *Прим. перев.*

БАКТЕРИИ РАЗЛИЧАЮТ ИЗОМЕРЫ

Наряду с *n*-алканами (*n*-парафинами), имеющими неразветвленную цепь, в нефти мы находим также алканы с разветвленной цепью — изоалканы (изопарафины). Они были так названы потому, что являются изомерами (по-гречески «изос» — равный, «мерос» — частица) *n*-алканов, т. е. состоят из того же числа атомов С и Н, а следовательно, имеют ту же брутто-формулу, но различаются строением молекул — структурными формулами. Для молекулы бутана, например, из атомных полусфер можно построить две модели (рис. 5).

В общем случае: чем выше содержание углерода, тем больше возможное число изомеров (табл. 2).

При переработке нефти *n*-алканы не могут быть отделены от изоалканов путем простой перегонки. Поэтому во фракциях нефти постоянно имеется смесь из алканов с неразветвленной и с разветвленной цепями. Это обстоятельство имеет важное значение для дальнейшей переработки нефти на моющие средства и горючее.

Старейшим моющим средством является мыло, которое уже в прошлом столетии изго-

ТАБЛИЦА 2

**Связь между числом атомов углерода
в молекулах алканов и числом изомеров**

Число атомов углерода	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
Число изомеров	2	3	5	9	18	35

товляли кипячением жиров с поташом или содой. С химической точки зрения, мыло представляет собой водорастворимые соли жирных кислот с длинной цепью. Два элемента структуры определяют моющее действие и пенообразующую способность мыла — длинная, водоотталкивающая (гидрофобная), обладающая сродством к жирам цепь и водорастворимая, гидрофильная группа на конце этой цепи (рис. 6).

Молекулы такого строения ориентируются в поверхностном слое воды определенным образом (рис. 7). Они понижают поверхностное натяжение воды и способны благодаря этому образовывать пену. Такие вещества называются поверхностно-активными — ПАВ. В процессе стирки, например, гидрофобные углеводородные цепи молекул ПАВ окружают частицы грязи, масла или суспендированные в масле твердые частицы и отделяют их от текстильных волокон. Возникают большие шароподобные образования, при трении они отделяются от волокон и переходят в воду. Получается эмульсия, состоящая из мельчайших капель масла, распределенных в воде. Защитная пленка

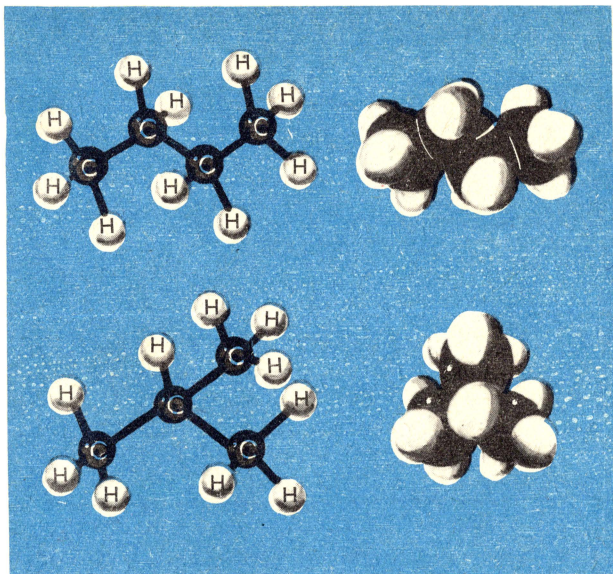


Рис. 5. Изомерные структуры: *n*-бутан и изобутан (стержневые и полусферические модели).

эмульгатора (из молекул мыла) не позволяет частицам масла вновь соединяться друг с другом (рис. 8).

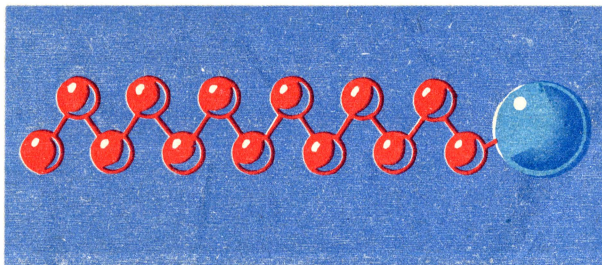
Уже давно мыла на основе природных жиров не могут покрыть потребности в моющих веществах, эмульгаторах и других поверхностно-активных веществах (их называют также тензидами). В последние годы появилось множество синтетических моющих средств — СМС,

которые по цене могут конкурировать с традиционными мылами и, более того, обладают еще лучшими свойствами. Эти вещества растворимы в холодной воде, имеют нейтральную реакцию, а в жесткой воде не образуют нерастворимых соединений с солями кальция.

Исходным сырьем для производства СМС служит нефть, в частности керосиновая фракция, в которой содержатся алканы с достаточно длинными цепями ($C_{13}-C_{18}$). Необходимо «всего лишь» поместить на конце цепи гидрофильную группу. Для этого принципиально имеется ряд возможностей (табл. 3).

Как показано в таблице, из алканов получают алкилбензолсульфонаты, алкилсульфаты или сульфаты жирных спиртов, обладающие исключительными моющими свойствами. Они образуют хорошую пену, но она настолько устойчива, что совсем не разрушается в каналах для сточных вод и из них попадает в реки.

Рис. 6. Схема строения молекулы тензида (молекулы мыла)
Для моющего и пенообразующего действия важными структурными элементами являются гидрофобная цепь и ее гидрофильный конец.



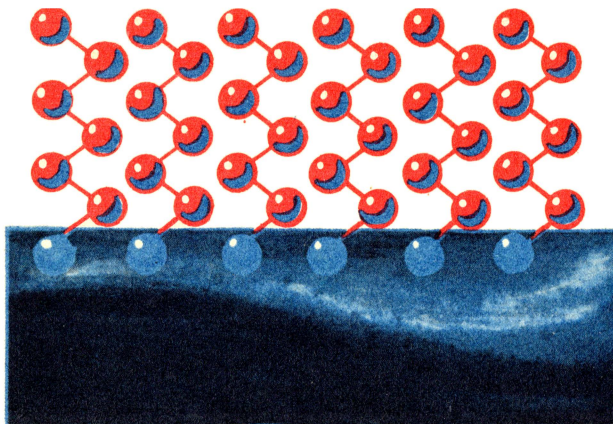


Рис. 7. Поверхностная активность молекулы тензида.

У молекул тензида в поверхностный слой воды погружается только их гидрофильная часть; гидрофобная цепь направлена вверх от поверхности воды. Таким образом понижается поверхностное натяжение воды (эффект пенообразования).

А для живых организмов рек и других водоемов СМС, как известно, очень вредны.

А почему раньше, когда употребляли мыло, было иначе?

Дело в том, что мыла, полученные из жиров, содержат неразветвленные углеводородные цепи, которые разрушаются бактериями. Но при переработке нефтяного сырья для получения СМС превращению неизбежно подвергаются и содержащиеся в нем разветвленные изоалканы. Таким образом, в составе моющих средств оказываются алкилбензолсульфонаты или алкилсульфаты с цепями изостроения. Выяснилось,

ТАБЛИЦА 3

Возможные пути получения сырья для моющих средств из алканов

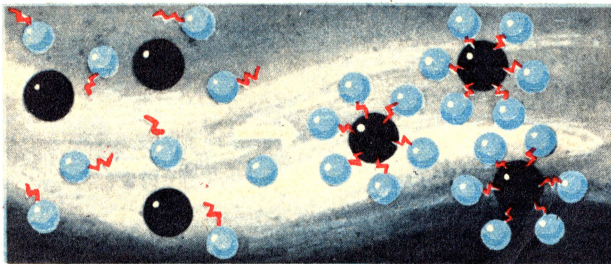
Получение сульфатов жирных спиртов (FEWA*)	Получение алкансульфонатов
Алкан	Алкан
↓ окисление (O_2)	↓ УФ-свет ($SO_2 + Cl_2$)
Карбоновая кислота	Алкилсульфонилхлорид (мерзол)
↓ гидрирование (H_2)	↓ NaOH
Жирный спирт	Алкансульфонат (мерзолат)
↓ сульфатирование ↓ (H_2SO_4)	
Сульфат жирного спирта (алкилсульфат)	

Получение алкилбензолсульфоната — см. рис. 9.

* Принятое в ГДР торговое название идет от слова *Feinwaschmittel* — мягкое моющее средство. — Прим. перев.

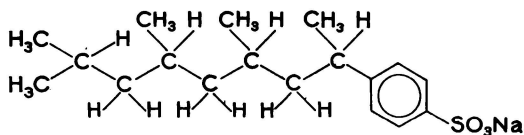
Рис. 8. Схема моющего процесса.

Гидрофобные и поэтому не смываемые водой частицы грязи и жира окружаются гидрофобной частью молекул тензида и в виде мельчайших частиц распределяются в моющем растворе, образуя эмульсию (эффекты смачивания, диспергирования и эмульгирования).



что разветвленные цепи таких соединений бактерии «переварить» не могут. Поэтому сегодня необходимо принимать во внимание наряду с до сих пор существовавшими критериями для моющих средств очень важное для защиты окружающей среды их свойство — биологическую разлагаемость. Современная промышленность моющих средств ориентируется на изготовление «биологически мягких», т. е. разрушаемых бактериями моющих средств.

Среди «биологически жестких» моющих средств особенные неприятности вызывает тетрапропиленбензолсульфонат:

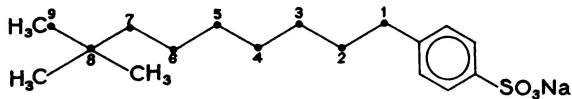


До 1964 г. этот дешевый для производства алкилбензолсульфонат был главной составной частью моющих средств в ФРГ. Как показали испытания, это сильно разветвленное соединение биологически разлагается только на 20—30%. Последствия применения этого продукта были опустошительными: массовая гибель рыбы, горы пены в реках. Теперь, по специальному положению, требуется, чтобы биоразлагаемость анионоактивных моющих веществ в моющих и чистящих средствах составляла не менее 80%.

В ГДР эта проблема не возникала благодаря использованию иной сырьевой основы и другого

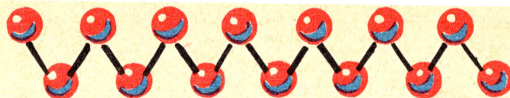
способа получения моющих средств. В молекулах выпускаемых в ГДР моющих средств нет такой частой повторяемости коротких разветвлений (C_2H_5 -групп), как у тетрапропиленбензолсульфоната. Так, хлорирование *n*-алканов и последующее превращение их в алкилбензолсульфонаты хотя и дает наряду с неразветвленным продуктом также и разветвленные, но получаются они с более длинными цепями (рис. 9). Опыты подтвердили, что алкилбензолсульфонаты $\text{C}_{10} - \text{C}_{13}$ с неразветвленными цепями в условиях испытания биологически разлагаются на 90—95%. Биологическое разложение частично происходит еще в канализации, так что пенообразование снижается уже перед входом сточных вод в очистную установку. Дальнейшее разложение происходит затем в реках.

Биологическое разложение начинается преимущественно с конца алкильной цепи. Поэтому положение разветвления внутри цепи также имеет значение. Например, если имеется двойное разветвление на конце цепи, как в случае 8,8-диметилнонилбензолсульфоната, то бактерии не могут атаковать такую цепь:



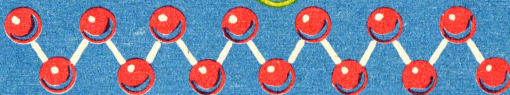
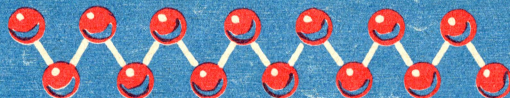
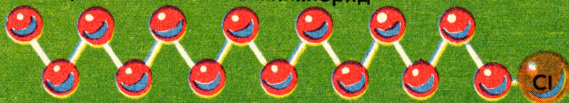
Это соединение разлагается еще труднее, чем тетрапропиленбензолсульфонат. Чем ближе к бензольному кольцу находится разветвление, тем легче биологическое разложение. Так про-

C_{14} - *n*-Алкан



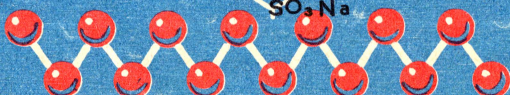
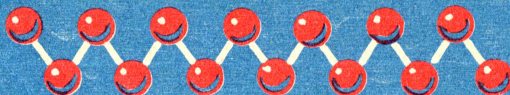
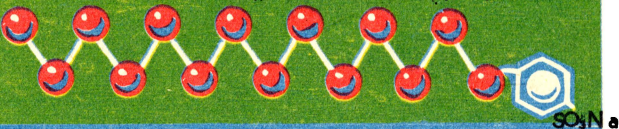
хлорирование

неразветвленный алкилхлорид

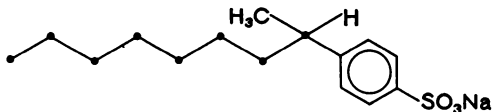


алкилирование бензола, затем сульфирование

неразветвленный C_{14} - алкилбензолсульфонат



исходит, например, со следующим соединением:



То же можно сказать о влиянии разветвленности цепи на биоразлагаемость алкансульфонатов и сульфатов спиртов.

Промышленность моющих средств при изготовлении своей продукции должна учитывать ряд факторов — наряду с моющим действием и способностью к биологическому разрушению также безвредность для рыб. На вопрос, как оптимально сочетать эти требования, получим следующий ответ: так как токсичность для рыб возрастает с удлинением алкильной цепи, моющая способность от C_{10} увеличивается лишь незначительно, а биоразлагаемость от C_{12} ухудшается, то оптимальной для алкилбензолсульфонатов является алкильная цепь от C_{10} до C_{14} .

Большое значение для промышленности моющих средств мог бы иметь способ, дающий возможность отделить алканы с неразветвленной цепью от разветвленных. Такой способ полезен не только для этой отрасли. Разделение алканов на разветвленные и неразветвленные (*n*-алканы) важно и для получения высококачественного карбюраторного горючего.

Рис. 9. Схема синтеза моющего вещества — алкилбензолсульфоната.

В результате статистического замещения вдоль цепи атомов водорода атомами хлора это моющее вещество содержит молекулы с гидрофильной группой не только на конце цепи (идеальный случай), но также и в других местах.

ИЗООКТАН И ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО

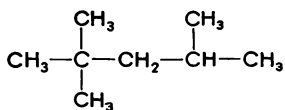
Многим знаком так называемый звон, или стук, в бензиновом двигателе, появляющийся, когда нагрузку увеличивают слишком быстро. Это явление служит указанием на то, что регулировка двигателя по данному сорту бензина неудачна и при сжатии в цилиндре происходит преждевременное воспламенение.

Известно, что при ходе всасывания бензино-воздушная смесь засасывается поршнем из карбюратора в цилиндр. При ходе сжатия поршень сжимает эту смесь, и к концу хода она воспламеняется от искры в непосредственной близости к зажигательной свече. При этом газ расширяется и фронт горения перемещается по смеси. Возникающее давление передается через поршень коленчатому валу.

Если нагрузка на двигатель слишком велика, то хотя смесь большей частью сгорает нормально, так называемый конечный газ (остаток газа, который наиболее удален от точки воспламенения) разлагается до подхода фронта горения. Температура воспламенения конечного газа снижается, и он сгорает перед фронтом горения преждевременно и слишком быстро.

При этом и возникает «детонационный шум». Мощность двигателя в результате детонации сильно снижается. К тому же детонация тем сильнее, чем больше у двигателя степень сжатия (отношение начального объема смеси к конечному при ходе поршня). Но, с другой стороны, с увеличением степени сжатия возрастает мощность двигателя. Известно, что с двадцатых годов до настоящего времени мощность бензиновых двигателей значительно увеличилась. Это достигнуто за счет повышения степени сжатия смеси от 4:1 до 9:1 в результате улучшения детонационной стойкости бензинов.

По антидетонационным свойствам различные сорта бензина существенно различаются. Поэтому еще в 1927 г. начались работы по стандартизации бензинов. Было установлено, что изоалканы по антидетонационным свойствам превосходят *n*-алканы. Для сравнения был выбран особенно стойкий к детонации изооктан (точное название — 2,2,4-триметилпентан):



Антидетонационные свойства (октановое число) этого соединения приняли за 100. За нулевую точку шкалы выбрали антидетонационные свойства *n*-гептана, который особенно склонен к детонации.

Испытание и маркировку бензинов производят в одноцилиндровом двигателе, работающем при определенных условиях. Устанавливают, какая смесь из *n*-гептана и 2,2,4-триметилпентана («октана») детонирует так же, как испытуемый бензин. Например, если к *n*-гептану необходимо добавить такое количество «октана», что содержание его в смеси составит 80%, октановое число испытуемого бензина равно 80. Другой бензин, с худшими антидетонационными свойствами, в условиях испытания по склонности к детонации может совпасть, например, с контрольной смесью, содержащей только 74% 2,2,4-триметилпентана. Его октановое число будет равно 74.

Читатель, очевидно, заметил, что было бы правильнее говорить не об октановом, а об изооктановом числе.

В общем можно сказать, что антидетонационные свойства бензина (без специальных добавок) тем лучше, чем меньше он содержит *n*-алканов. Разделение же алканов на неразветвленные и разветвленные — трудная задача, и нужно что-то вроде сита, с помощью которого *n*-алканы могут быть отделены от разветвленных цепей.

СИТА ДЛЯ МОЛЕКУЛ!

Помогло случайное наблюдение, которое в 1930 г. сделал Бенген. Он заметил, что *n*-октиловый спирт (соединение с цепью из восьми атомов С) образует с мочевиной кристаллы, которые выкристаллизовываются из метанола. Тогда Бенген стал изучать взаимодействие мочевины с жидкими алканами вместо *n*-октилового спирта. При этом только *n*-алканы образовывали кристаллические аддукты (продукты присоединения). Изоалканы оставались в растворе!

В 1950 г. эти аддукты детальнее исследовал В. Шленк; они оказались соединениями включения, имеющими совершенно особое строение. Рентгеноструктурный анализ показал, что молекулы мочевины в таких кристаллах располагаются как бы вдоль ребер правильных призм. Благодаря этому возникает образование в форме сот со сквозной полостью наподобие канала, в котором размещаются вытянутые молекулы алканов. Сильно разветвленные изоалканы не могут поместиться в такой полости и поэтому не поглощаются.

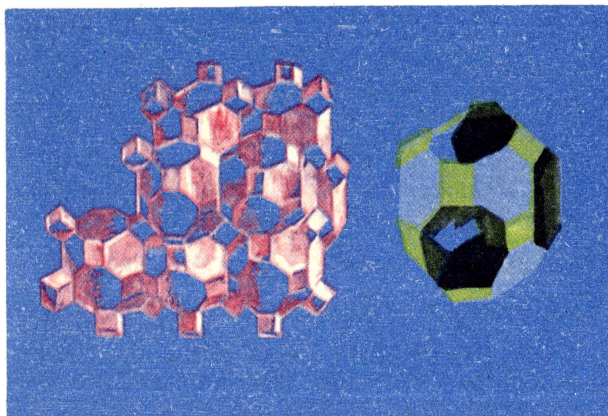
С увеличением длины цепи *n*-алканов стабильность соединений включения возрастает. В то время как алканы до C_6 образуют соединения включения только под давлением и при низких температурах, у высших алканов такие соединения образуются без применения давления. Интересно также, что с помощью мочевины могут быть разделены *n*-алканы, различающиеся по длине цепей. Если брать мочевины меньше, чем требуется для образования соединений включения со всеми углеводородными цепями (недостаточные количества мочевины), то взаимодействуют преимущественно длинные, а не короткие цепи.

В последние годы разделение алканов с помощью мочевины все больше вытесняется способом, основанным на применении молекулярных сит. Таков метод «Парекс», разработанный на народном предприятии «Вальтер Ульбрихт» в Лейне. Особенно хорошим избирательным адсорбционным действием обладают цеолитовые молекулярные сита марки «цеосорб 5 АМ», созданные на народном предприятии — химическом комбинате в Биттерфельде (филиал в Вольфене). На этих молекулярных ситах избирательно сорбируются только *n*-алканы, в то время как все другие компоненты среднего погона нефти состава от C_{10} до C_{22} (изоалканы, ароматические углеводороды, нафтены) проходят без задержки. Сорбированные *n*-алканы затем десорбируют с помощью высокоактивных вытесняющих средств.

Как же возникает «ситовое действие» (селективность, избирательность) молекулярных

сит? Молекулярное сито представляет собой кристаллический алюмосиликат с пространственной сетчатой структурой. Пространственная сетка образована тетраэдрами SiO_4 и тетраэдрами AlO_4 так, что одинаковые сферические полости соединены общими отверстиями («окнами»). Свободный диаметр «окон» у молекулярного сита рассматриваемого типа составляет 0,5 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-6} \text{ мм}$) (рис. 10). Ситовый эффект состоит, таким образом, в том, что молекулы с поперечным сечением менее 0,5 нм (например, у *n*-алканов) легко проникают

Рис. 10. Пространственная сетчатая структура молекулярного сита. Справа — отдельная полость с «окном» (в виде восьмиугольника).



внутри пор и там сорбируются. Молекулы же с большим поперечным сечением проникнуть в полости не могут.

Чтобы лучше понять структуру молекулярного сита, кратко поясним, как образуется алюмосиликатная пространственная сетка.

Кремний (или силиций, от лат. *silex* — кремнь) — второй после кислорода по распространенности на земле элемент. «Кремневая галька» на морском берегу — это более или менее чистый диоксид кремния SiO_2 . То же вещество — главная составная часть агата, оникса, яшмы или зажигательного кремня. Мы встречаем кристаллический SiO_2 в кварце и его разновидностях: и в прозрачном как вода горном хрустале, и в фиолетовом аметисте, и в розовом кварце.

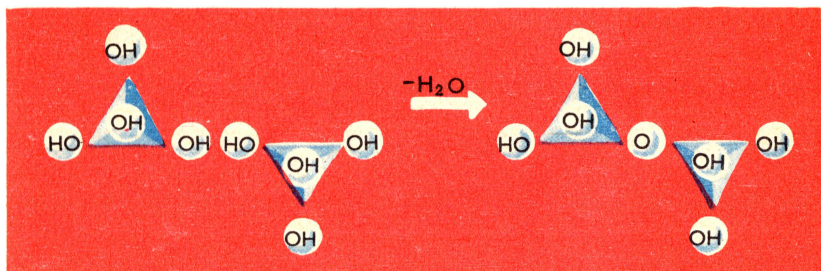
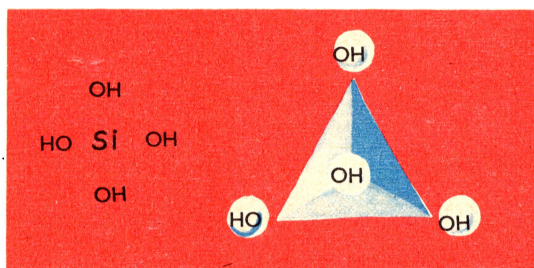
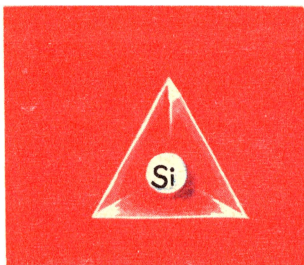
Кремний, как и углерод, четырехвалентен. Поэтому неудивительно, что и в соединениях кремния мы встречаем структурные элементы в форме тетраэдра. Но если атомы углерода, образуя молекулы, непосредственно соединяются друг с другом и с водородом, кремний стремится окружить себя кислородом. Так, например, построена ортокремниевая кислота, которая очень легко конденсируется с образованием высших кремниевых кислот (рис. 11). При конденсации кремниевых кислот получаются разнообразнейшие структуры, благодаря которым возникает множество силикатов, образующих земную кору.

Рис. 12 для наглядности упрощен; внутри тетраэдров должны быть обозначены атомы Si, между тетраэдрами надо поместить атомы O,

Рис. 11. Вверху: атом кремния (тетраэдр).

В центре: ортокремниевая кислота. Атом кремния связан с четырьмя OH-группами, расположенными по вершинам тетраэдра. Внизу: схема образования высших кремниевых кислот.

Две или несколько молекул кремниевой кислоты в результате конденсации (с выделением воды) соединяются друг с другом вершинами тетраэдров, образуя более сложные молекулы. При этом атомы кремния связываются через атом кислорода. Так могут возникнуть цепные (ленточные) и пространственные (сетчатые) структуры.



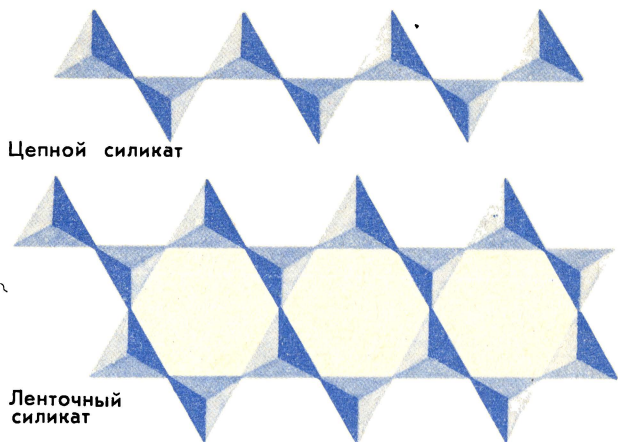


Рис. 12. Различные структуры силикатов.

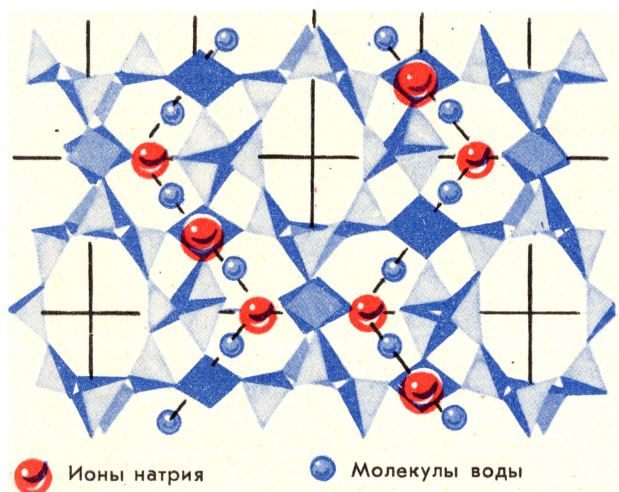
а на свободных вершинах тетраэдров — группы OH .

Если конденсация протекает настолько глубоко, что все связанные с Si группы OH участвуют в реакции и образуются связи Si—O—Si , то возникает пространственная сетка с каналами. Теперь представим себе, что в определенных местах четырехвалентный атом Si замещен трехвалентным атомом Al (причем тетраэдрическая структура сохраняется). Так мы переходим к пространственной сетке алюмосиликата (рис. 13). Насыщение валентности, не-

обходимость которого возникает вследствие замены атомов Si на атомы Al, осуществляется встраиванием в полости ионов Na, K или Ca (которые не закреплены — находятся в легко-подвижном состоянии):



Рис. 13. Пространственная сетчатая структура цеолита (силиката). Синие шарики изображают молекулы воды, красные — ионы натрия, блуждающие в поровом пространстве цеолита.



Ионы металлов легко обмениваются на ионы водорода, поэтому алюмосиликаты служат ионообменниками (ионитами).

Если из порового пространства удалена находящаяся там вода, то остается пространственная алюмосиликатная сетка, «ширина отверстий» в которой определяется диаметром пор («окон»). При избирательной сорбции нефтяных фракций молекулы *n*-алканов «вдавливаются» в поры алюмосиликата (адсорбируются), а при десорбции их вновь удаляют (как перед этим воду).

РЕПЕЛЛЕНТЫ И АТТРАКТАНТЫ

Необычайно жаркое лето 1972 г. Чудесная погода для купания! И ученые, принимавшие участие, по приглашению Академии наук СССР, в летней школе по полимерам, не пренебрегали этим. Школа расположилась далеко от городской сутолоки в доме отдыха на Соже, притоке Днепра. После лекций оставалось достаточно времени для купанья, прежде всего по вечерам. А потом допоздна костер на берегу и, конечно, песни. Ах, если бы не комары!.. Они преследовали на лесной дорожке по пути к дому, они звенели в комнате. Невозможно оставить окно открытым, если не хочешь предоставить себя в качестве корма кровососам. И невозможно при этой жаре окно закрыть! Помог против этого мучения флакон с надписью «Тайга».

Действие «Тайги» было потрясающим. Опыскав комнату, оконные переплеты и стекла, мы могли затем спать всю ночь при открытом окне, и комары нас не мучили больше.

Каково же содержание флакона? В распыляемую жидкость входит репеллент. Так называются химические соединения, которые своим запахом отпугивают насекомых (от латинского *repellere* — отпугивать).

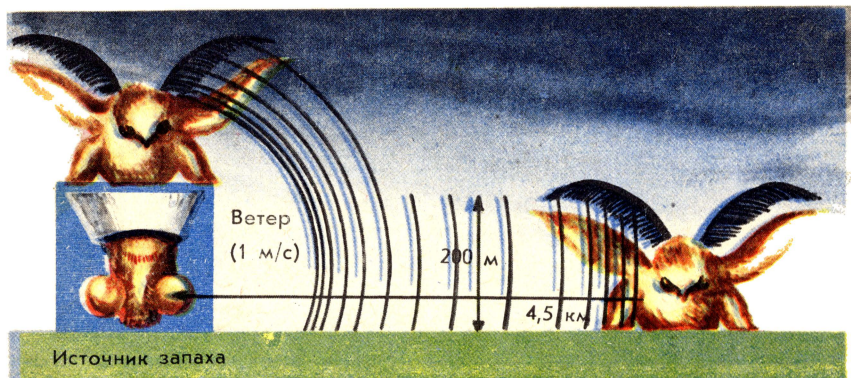
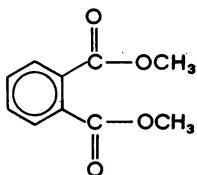


Рис. 14. Шелкопряд (*Bombyx mori*).

Запах привлекающего вещества — бомбикол — из половой железы самок воспринимается самцами на расстоянии 4,5 км при скорости ветра 1 м/с.

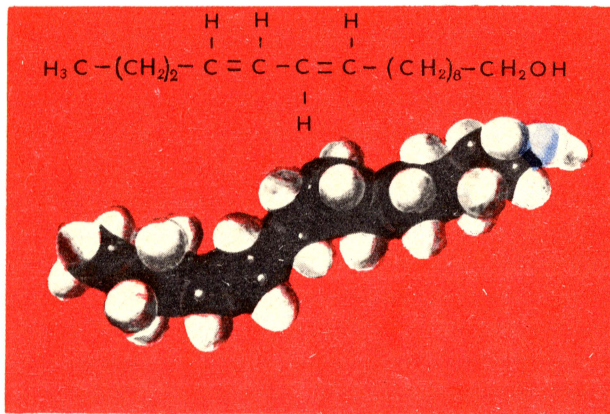
Давно известным репеллентом для насекомых является тормозная жидкость. Запах ее непереносим для слепней, но, к сожалению, и для людей*. Химики стремились найти такие вещества, которые отпугивали бы насекомых, но лишь слабо или приятно пахли для людей. Некоторые сложные соединения отвечали этим требованиям. Средством против мух оказался, например, относительно простой по структуре диметилфталат:

* При обращении с тормозными жидкостями для автомобилей необходимо соблюдать осторожность — они не должны попадать на кожу! — *Прим. перев.*



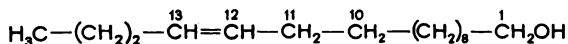
В ходе исследований были найдены органические соединения, которые своим запахом отпугивают блох и клещей, сохраняя активность около 150—200 дней. Известны и такие вещества, которые приманивают насекомых — аттрактанты. К ним относятся прежде всего половые привлекающие вещества. Самки тутового шелкопряда выделяют вещество, привлекающее самцов из района с радиусом в несколько километров (рис. 14).

Рис. 15. Структурная формула и полусферическая модель бомбикол.



Бутенант с сотрудниками провели кропотливую работу по извлечению из самок тутового шелкопряда и концентрированию этого полового вещества и, наконец, выделили его в чистом виде. Это сравнительно простое органическое соединение — неопредельный спирт бомбикол (10-*транс*-12-*цис*-гексадекадиен-1-ол); оно приводит самцов тутового шелкопряда в сильное возбуждение.

Молекула бомбикола имеет две двойные связи: возле одной атомы водорода находятся в *цис*-положении — по одну сторону цепи, а возле другой — в *транс*-положении — по разные стороны цепи (рис. 15). И самцы шелкопряда реагируют только на эту структуру. Уже незначительное изменение в структуре ведет к снижению привлекающего действия вещества. Так, у 10-*цис*-12-*транс*-изомера активность снижается в 100 раз, а оба другие возможные изомеры (*цис-цис*- и *транс-транс*-) в 1000 раз менее активны. Если же поставить опыт с соединением, в котором сохранена только одна из двух двойных связей, например



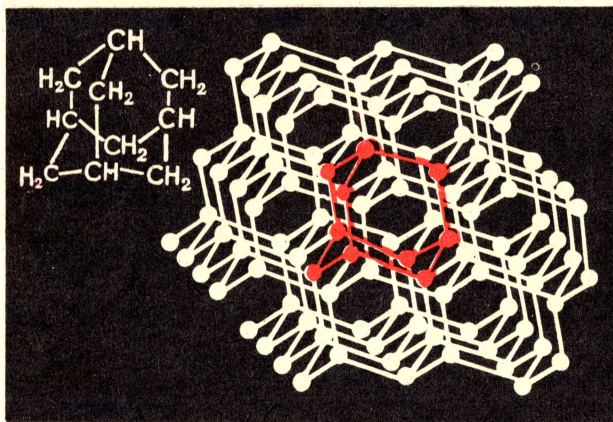
то оказывается, что активность по сравнению с бомбиколом снижается в 100 000 раз.

Для борьбы с вредителями открылись совершенно новые возможности. Вместо того, чтобы распылять инсектициды в значительной мере нецеленаправленно и без учета опасности, в

которой могут оказаться, помимо вредных, и полезные животные, можно избирательно бороться с отдельным видом вредных насекомых. Например, выставляют привлекающую насекомых приманку и скучившихся самцов уничтожают инсектицидом. Можно также, выставляя аттрактант, сбивать с толку самцов при их полете к самкам и таким образом нарушать размножение.

Дело за тем, чтобы найти химические соединения, привлекающие лишь тот или другой вид насекомых. Круг соединений не ограничивается половыми веществами, которые образуются в организме самих насекомых.

Рис.16. Структурная формула и упрощенная схема пространственного строения адамантана; для сравнения (красным цветом) показана часть решетки алмаза.



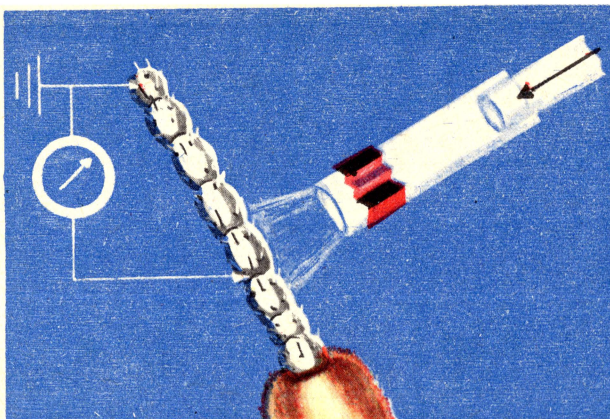


Рис. 17. Схема электрофизиологического исследования обонятельных клеток насекомых (по Шнейдеру). Высокочувствительный потенциометр фиксирует изменение потенциала при обдувании пахучим веществом.

Адамантан (соединение, выделенное из нефти) первоначально интересовал химиков только особенностями своей структуры. Но он оказался активным аттрактантом для жука-короеда — самого большого вредителя елового леса. Адамантан получил свое название от слова «адамас» (непобедимый) потому, что он поразительно устойчив к таким окислителям, как KMnO_4 , CrO_3 и концентрированная HNO_3 . Его структура похожа на кристаллическую решетку алмаза (рис. 16); он образует бесцветные летучие кристаллы с камфорным запахом.

Как насекомые реагируют на отдельные химические соединения, удастся определить с по-

мощью электрофизиологических измерений, при которых получают прямое показание о реакции рецептора — обонятельной клетки насекомых — на действие пахучего вещества. Тысячи рецепторов расположены в крохотных чувствительных волосках или в маленьких впадинках на антеннах (усиках) или на голове насекомого, благодаря чему эти рецепторы особенно доступны. Тонкие отростки обонятельных клеток — дендриты (которые у людей покрывают обонятельную слизистую оболочку) через поры в наружной стенке волосков и через

Рис. 18. Схема электрофизиологического состояния девяти клеток рабочей пчелы (по Шнейдеру) при обдувании пахучими веществами. Голубой цвет — индифферентность, синий — подавление импульсов, красный — возбуждение.

Номер клетки	28	31	32	33	34	35	39	45	47
Частота покоя (импульс/с)	1	1	15	8	1	10	25	20	5
Эвгенол									
Бензилацетат									
Альдегид C_{10}									
Альдегид C_{14}									
Альдегид C_{16}									
Гераниол									
Геранилацетат									
Пропионовая кислота									
Масляная кислота									
Капроновая кислота									

ультратонкие каналы у насекомых связаны (еще не вполне выяснено — как) с окружающим воздухом. Таким путем пахучее вещество может в доли секунды проникнуть к дендритам.

На клеточной стенке, или клеточной мембране, между внутренней и внешней сторонами обнаруживается электрический потенциал, так называемый потенциал покоя. Колебания потенциала при возбуждении — рецепторный потенциал — возбуждают нервный импульс, который распространяется в направлении к мозгу. Число импульсов характеризует высоту рецепторного потенциала и вместе с тем пропорционально степени возбуждения клетки. Импульсы, возникающие при возбуждении пахучим веществом, можно уловить, усилить и зарегистрировать. Так получают количественную характеристику, ответа отдельной обонятельной клетки.

В специальных опытах определяют чувствительность обонятельных клеток тутового шелкопряда. В антенну самца, содержащую много тысяч обонятельных клеток, по соседству с одной из них, вводят микроэлектрод с поперечным сечением кончика около 5 мкм; одновременно вспомогательный электрод вводят в кровеносный сосуд насекомого, закрепленного под микроскопом (рис. 17). Теперь через патрон, содержащий пропитанную пахучим веществом фильтровальную бумагу, продувают воздух до тех пор, пока не будет зарегистрирован ответ обонятельной клетки, расположенной вблизи измерительного электрода. Можно установить, при какой концентрации пахучего вещества

реакция больше не проявляется. Оказалось, что чувствительность обонятельных клеток у самцов тутового шелкопряда к бомбиколу столь велика, что в опытах с чрезвычайно низкими концентрациями возникла необходимость применять радиоактивномеченый бомбикол. Были получены очень интересные результаты. Из 10^{10} (т. е. 10 000 миллионов) молекул бомбикола с фильтровальной бумаги в патроне испарялось, при определенной скорости тока воздуха, 10^5 (100 000) молекул в секунду. Из них на антенне адсорбировалось 900 молекул, из которых воздействие на 25 000 рецепторных клеток могли оказать 100 молекул. Вычислено, что достаточно одной-единственной молекулы, чтобы вызвать электрический импульс.

Некоторые насекомые, например пчелы или многие мухи, воспринимают и различают разнообразнейшие запахи цветов, их обонятельная система столь же эффективна, как у людей. Проведенные на пчелах и ночных бабочках исследования с пахучими веществами, подаваемыми с разных направлений, показали, что каждая клетка настроена на характерный и определенный для нее спектр запахов.

У рабочей пчелы определили электрофизиологический отклик девяти клеток при обдувании их различными пахучими веществами. Выявилась характерная сетка (растр), по которой видно, что одна клетка возбуждается сильно, а другая — слабо или совсем не возбуждается (рис. 18).

РОЗЕНОКСИД И СИРЕНЕВЫЙ СПИРТ

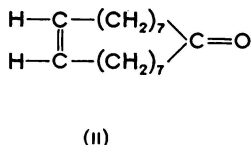
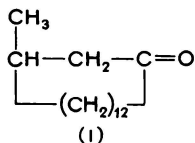
Человек уже давно интересуется душистыми и вкусовыми веществами в составе природных продуктов. Термин «парфюмерия» происходит от «парфюм» — аромат, духи; он образовался от латинского *pro fumo* — для дыма, указывающего на то, что ароматные вещества бросали в жертвенный огонь при совершении культовых обрядов.

С середины прошлого столетия начались исследования эфирных масел, экстрактов цветов и пряностей, а также пахучих веществ, выделяемых некоторыми животными — мускуса, амбры и цибета. Целью этих исследований было найти непосредственные носители запаха.

Одним из пользующихся большим спросом и дорогих пахучих веществ является мускус. Его извлекают из железы (величиной с яйцо) самца мускусной кабарги. После высушивания мускус — темное порошкообразное вещество с сильным запахом. Самец кабарги этим запахом привлекает самку. В горах Центральной Азии, прежде всего в Гималаях, ежегодно забивают до 60 000 этих животных, чтобы получить около 2000 кг ценного мускуса. Непосредственный носитель запаха — мускон — составляет в мускусе только около одного процента.

Аналогичные соотношения — в случае цибета, получаемого от самцов и самок африканской цибетовой кошки. Носитель запаха — цибетон.

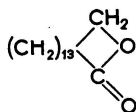
Ружичка в совместной работе со швейцарской фирмой NAEF выяснил структуру этих пахучих веществ и нашел путь к их синтезу. Исследования показали, что это кольчатые соединения с большим числом звеньев. Таким веществам существовавшая тогда теория приписывала нестабильность. Мускон (I), как и цибетон (II) оказались, соответственно, 15- и 17-членными углеводородными циклами с одной кетонной группой:



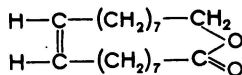
Синтезировав ряд соединений, Ружичка подметил зависимость между числом звеньев в кольце и запахом. Насыщенные кольчатые кетоны в зависимости от числа атомов С проявляют следующие оттенки запахов:

- C₅ — горького миндаля,
- C₆ — перечной мяты,
- C₆—C₉ — переход к запаху камфоры,
- C₉—C₁₃ — переход к кедровому запаху,
- C₁₄ — мускусный, но все же смешанный,
- C₁₅ — чисто мускусный,
- C₁₆ — от мускусного к запаху цибета,
- C₁₇ — чисто цибетный,
- C₁₈—C₂₉ — ослабление и исчезновение запаха.

Мускусным запахом обладают также синтетический циклопентадеканон (экзальтон) и два природных вещества растительного происхождения — лактон 15-гидроксипентадекановой кислоты (III) и амбретолид (IV):

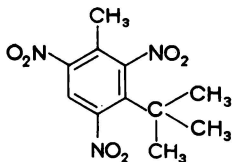


(III)

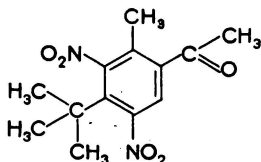


(IV)

Названные соединения в какой-то мере сходны по структуре, но приведенные ниже вещества (V) и (VI), на первый взгляд не имеющие с предыдущими никакого сходства, — также обладают мускусным запахом. Это баур-мускус (V) и мускус-кетон (VI):



(V)



(VI)

Тиману и Крюгеру в 1893 г. удалось синтезировать ионон — одно из пахучих веществ цветов. Ионон нашел применение как душистое вещество с запахом фиалки. Со временем были выделены главные составные части эфирных масел и выяснена их структура. Часто это требовало трудоемкой, кропотливой работы. Но с

каждым вновь открытым соединением появлялся стимул к его синтезу или к синтезу подобно построенного соединения, которое по оттенку запаха похоже на свой природный образец.

В течение многих лет химия веществ, обуславливающих запах, была очень трудной областью, так как почти всегда приходилось исследовать смеси относительно летучих соединений сложного строения. Появление метода газовой хроматографии привело к подлинному перевороту. С применением этого метода химия пахучих, в частности ароматных, веществ получила бурное развитие. Выяснилось, что каждое эфирное масло, каждый концентрат ароматного вещества составляют до сотни и более соединений. Например, в табачном дыме, состав которого был исследован методами газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией, найдено более 2600 веществ. В аромате чая обнаружено 194 соединения.

Принцип газовой хроматографии состоит в том, что исследуемую пробу испаряют, и она в виде газа проходит через колонку, содержащую определенный наполнитель. В этой колонке газообразная проба в зависимости от строения вещества больше или меньше задерживается («время задержки», или «время удерживания»), пока не «вымывается» потоком газа-носителя, который медленно и равномерно просасывается через колонку. Выход пробы из колонки фиксируется чувствительным сигнальным устройством (детектором) и записывается в виде пика регистрирующим прибором (рис. 19).

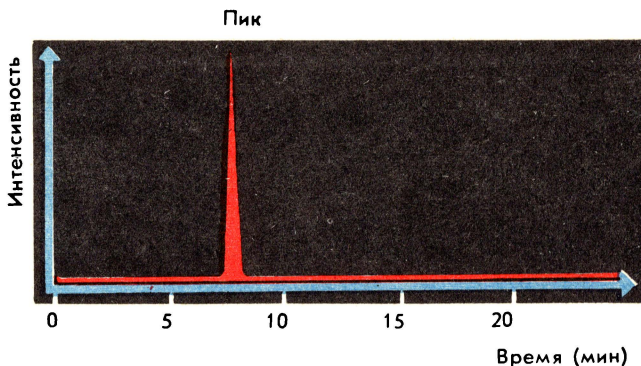


Рис. 19. Пик — отклонение на измерительном приборе, записанное регистрирующим устройством.

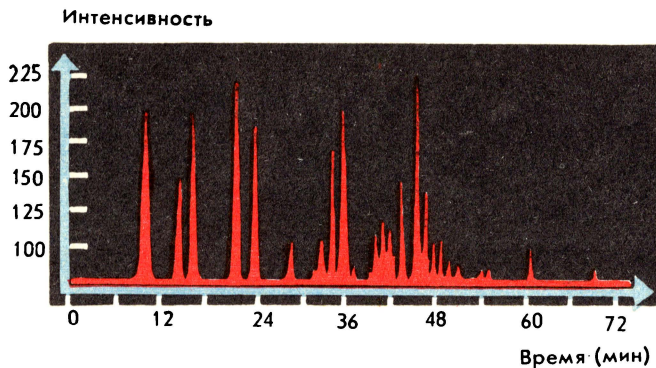
Если исследуемая проба состоит не из одного соединения, дающего один пик, а представляет собой смесь нескольких соединений, то при хорошей разделяющей способности колонки регистрируется столько пиков, сколько соединений содержится в смеси. Наш рис. 20 показывает газовую хроматограмму апельсинового масла. Видно девять интенсивных пиков и большое число более слабых.

Исследуемая проба может быть проанализирована с помощью эталонных соединений.*

* Эталонные соединения — «свидетели» — вещества известного строения, для которых предварительно определено «время задержки». — *Прим. перев.*

Когда же исследуют совершенно неизвестные смеси и эталонные соединения подобрать нельзя, на масс-спектрометре определяют, какая молекулярная масса соответствует тому или иному пику. Для этого необходимо газообразное соединение, соответствующее каждому пику, отдельно от других соединений, направить в масс-спектрометр. Там оно подвергнется ионизации, а ионы будут разделены соответственно их массе в магнитном поле. При ионизации в большинстве случаев происходит расщепление (фрагментация) исходного соединения.

Рис. 20. Газовая хроматограмма («ароматограмма») апельсинового масла. Каждый пик соответствует определенному химическому соединению. Высота (площадь) пиков дает сведения о содержании отдельных соединений в смеси.



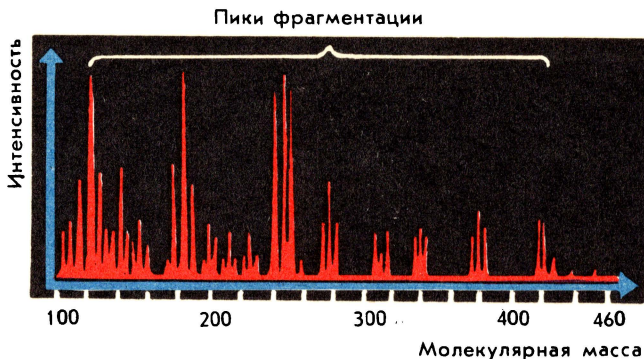


Рис. 21. Масс-спектр соединения с молекулярной массой 450. Пик, соответствующий молекулярной массе 450, в этом примере лишь слабо выражен. Значительно яснее пики фрагментных ионов («пики фрагментации»), соответствующие молекулярным массам 250, 180 и 120, которые принадлежат продуктам расщепления («осколкам») молекулы. На том основании, что выше 450 не видно каких-либо пиков, можно заключить, что в данном случае речь идет о соединении с молекулярной массой не меньше 450.

ния.* В результате — наряду с пиком собственно молекулярного иона регистрируется целое семейство «пиков фрагментации» (до пятидесяти и более). По виду фрагментации ** можно идентифицировать исходное соединение.

* В ионизационной камере масс-спектрометра исходная молекула вначале превращается в однозарядный положительный ион — молекулярный ион. Затем происходят разрывы межатомных связей с образованием «осколочных ионов» — фрагментов молекул. — *Прим. перев.*

** Т. е. по количеству и массе «осколочных ионов». Многие органические соединения вообще не дают пика молекулярного иона. — *Прим. перев.*

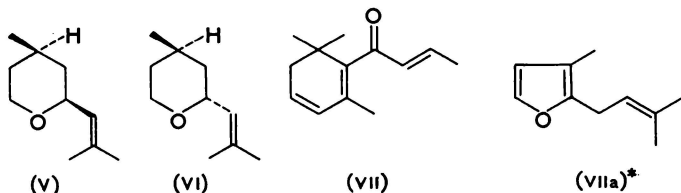
Смесь из двадцати соединений дает газовую хроматограмму с двадцатью пиками. По площади пиков можно определить содержание каждого соединения. Каждый из пиков газовой хроматограммы в масс-спектрометре расщепляется в среднем примерно на тридцать пиков, т. е. для двадцати соединений это около 600 пиков. На рис. 21 показан масс-спектр соединения с молекулярной массой 450. Нетрудно понять, что задача может быть рационально разрешена только с помощью компьютера. В настоящее время в больших исследовательских институтах обычно имеется аппаратура, включающая газовый хроматограф, масс-спектрометр и электронно-вычислительную машину (ЭВМ).*

Специфический запах или вкус какого-либо природного вещества в большинстве случаев обусловлен лишь небольшим числом соединений, при этом они не всегда являются главными компонентами. Как выяснилось, иногда решающее значение в этом отношении могут иметь соединения, находящиеся в смеси в количестве менее 0,1% и даже порядка тысячных долей процента.

Было известно, например, около 95% составных частей ценного розового масла, тем не менее удовлетворительное «воссоздание» его аромата не было возможно. Замечательный успех принесло открытие розеноксидов (V в чис-

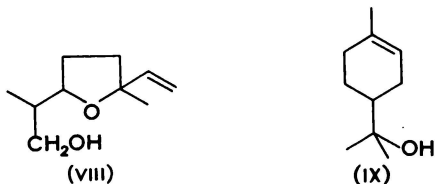
* Единый прибор, объединяющий такую аппаратуру, получил название хромато-масс-спектрометра. — *Прим. перев.*

и VI в *транс*-конфигурации) и дамасцена (VII):



Дамасценон содержится в розовом масле только в количестве около 0,05%, но придает ему природную полноту запаха и гармоническую законченность.

Давно исследовали экстракт цветов сирени, однако относительно недавно нашли соединение, определяющее ее запах, — сиреневый спирт (VIII):



Для воспроизведения запаха сирени в парфюмерии с давних пор использовали α -терпи-неол (IX), который по аромату очень сходен

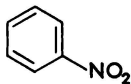
* Соединение (VIIa) — розенфуран, обладающее характерным запахом, открыто (также в небольших количествах) в составе масла болгарской розы *Rosa damasceana*. От этого латинского названия происходит и название соединения (VII) — дамасценон. — *Прим. перев.*

с сиреневым спиртом. Но запах сиреневого спирта более натурален и имеет более цветочный оттенок.

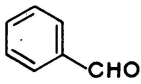
В связи с многочисленными данными в области пахучих веществ, полученными к настоящему времени, возникает вопрос: имеется ли взаимосвязь между химическим строением и запахом вещества? Если этот вопрос поставить перед специалистами по душистым веществам, то получим противоречивые ответы. Некоторые полагают, что прямой зависимости нет. Другие приведут большое число примеров, указывающих на то, что можно заметить связь между запахом соединения и пространственными очертаниями — «профилем» его молекул, если к этому правильно подойти.

Запахом горького миндаля обладают, например, несколько ароматических соединений — нитробензол, бензальдегид, бензонитрил. Нитробензол раньше применяли как дешевую отдушку для мыла. Теперь его больше не применяют из-за токсичного действия при открытых ранах. Бензонитрол также токсичен. А вот бензальдегид совершенно безвреден и по-прежнему применяется как главная составная часть для придания аромата горького миндаля.

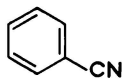
Посмотрев на следующие структурные формулы, можно бы сделать заключение, что сходные структуры дают сходство запаха:



нитробензол

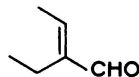
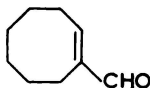
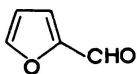


бензальдегид

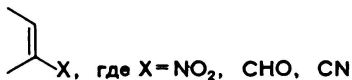


бензонитрил

Между тем, было обнаружено почти пятьдесят других соединений с запахом горького миндаля, среди которых только некоторые отдаленно обладают сходным стерическим профилем, например следующие три:

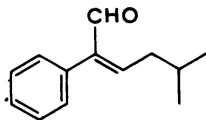


Не ответственен ли за запах горького миндаля у всех показанных выше соединений постоянно повторяющийся стерический профиль?

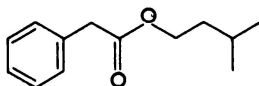


Когда подобные наблюдения оправдываются, они служат химикам «строительным планом» для создания новых душистых веществ.

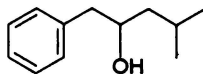
Запахом какао обладают следующие соединения:



5-метил-2-фенил-2-гексенал



изоамилфенилацетат

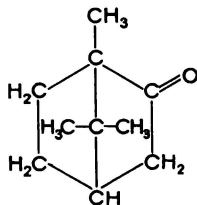


4-метил-1-фенил-2-пентанол

В структуре этих соединений тоже можно заметить сходство. Они входят в число известных и выделенных к настоящему времени 300 компонентов, создающих вкус какао:

Уже для многих запахов удалось выявить общие очертания обуславливающей их структуры. Но именно лишь очертания, а не точное отражение строения, вызывающего ощущение того или иного запаха.

Вопрос — почему одно соединение пахнет так, а другое иначе — возникает сегодня не впервые. Ответ на него искали уже в древние времена. Интересны представления римского поэта и философа Лукреция, который в своем сочинении «О природе вещей» утверждал, что среди пахучих объектов круглые пахнут приятно, а угловатые, ребристые — неприятно. Современные представления в какой-то мере подтверждают это, поскольку запах некоторых углеводородов и их производных с молекулами округлой формы действительно оказывается свежим и большей частью приятным. Вот как построена, например, молекула камфоры, обладающей подобным запахом:



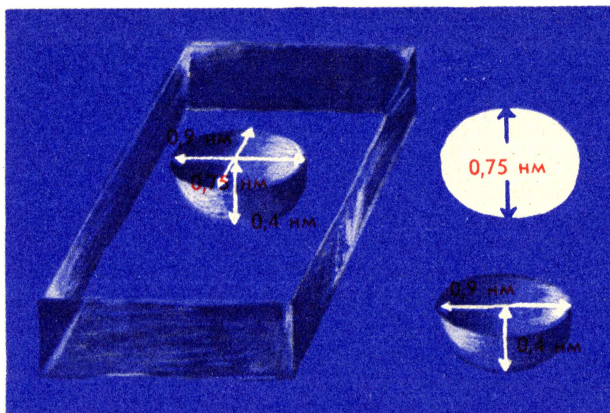


Рис. 22. Форма рецептора для первичного запаха «камфорный» (по Эймуру).

В наше время, в начале шестидесятых годов, Дж. Е. Эймур приложил много труда, чтобы раскрыть взаимосвязь между формой молекулы соединения и его запахом. По его теории, рецепторы в обонятельных органах человека дают сигнал, когда форма и размеры молекул пахучего вещества соответствуют форме и размерам рецепторов. Округлые молекулы (как, например, у камфоры) вызывают ощущение свежего камфорного запаха, цветочный запах должны иметь вещества с палочкообразными молекулами. Запах камфоры воспринимают, по Эймуру, рецепторы в форме лунок определенных размеров (рис. 22). Камфорный запах ощущается только тогда, когда молекула вращается в такую лунку.

Эймур предложил также схемы рецепторов определенных размеров и различной формы, воспринимающих и другие первичные (основные) запахи — цветочный, эфирный, мускусный, мятный. Различными методами он определил форму молекул 600 пахучих веществ и распределил соединения по запахам. Для первых семи вероятных первичных запахов Эймур подобрал по одному представляющему этот запах пахучему соединению. Затем большая группа подопытных людей решала, к какому из первичных запахов ближе всего запах испытуемого пахучего вещества. По результатам этого опыта Эймур разделил все многообразие ощущений запахов на четырнадцать групп: «вероятные первичные запахи» — камфорный, острый, цветочный, эфирный, перечномятный, мускусный и гнилостный; далее — либо «первичные», либо «сложные запахи» — миндальный, ароматический и анисовый; и, наконец, «вероятные сложные запахи» — лимонный, кедровый, чесночный и прогорклый.*

* До сих пор нет единой теории о природе запахов и о механизме их восприятия. Стереохимическая гипотеза Дж. Эймура — одна из предложенных. Интересные обзоры по этому вопросу см.: *Г. Шульпин*. — Загадки запахов. Наука и жизнь, 1978, № 1, с. 33; *Н. Д. Трейгер*. — О запахе и его восприятии. — Химия и жизнь, 1978, № 8, с. 73. — *Прим. перев.*

Недавно мне приснился странный сон. Я оказался в баре, где-то в море, глубоко под водой. Подавали шампанское и черную икру. Кельнеры в черных фраках брали икру с какой-то решетки. Нет, это была не просто решетка, а некий аппарат, за его стеклом двигались вверх и вниз сосуды, из прозрачных трубок поступали жидкости, а решетчатое устройство что-то счерпывало. Я старался постигнуть, что же происходит, как все это действует. Это, должно быть, какой-то автомат. Из трубки через короткие промежутки капает жидкость, попадая на другую, желтоватую. Капельки затвердевают в небольшие прозрачные шарики, похожие на стеклянные, но мягкие на вид бусинки. Зажигается лампа, сосуды снова приходят в движение, шарики скользят по скосу в темную жидкость, а затем их вычерпывает решетчатое устройство. Но теперь они уже больше не прозрачные, а черные как уголь...

Перед сном я читал статью в «Журнале прикладной химии», которая казалась вполне прозаической — о влиянии состава и условий получения гранулированных гелей на их фи-

зико-химические свойства. Авторы — сотрудники известного Института элементоорганических соединений (ИНЭОС) Академии наук в Москве. Сначала я подумал, что статья посвящена исследованию технического полимера, но был удивлен, прочтя во введении слово «икра». Тогда мне припомнился интересный репортаж из ИНЭОС корреспондента «Фраен Вельт» об искусственной пище. И в нем был упомянут автомат для производства икры.

Уже ряд лет директор этого института, ранее много лет бывший президентом Академии наук СССР, академик А. Н. Несмеянов занимается получением синтетических пищевых продуктов. Исходным пунктом его замысла было соображение о том, что проблема питания человечества в конечном счете заключается в белковом балансе. Там, где сегодня голодают, прежде всего недостает белка. Эксперты оценивают ежегодный дефицит белка приблизительно в 15 млн. т. Человек нуждается в белках для обновления клеток тканей, восстановления своей основы. Белки же независимо от того, находятся ли они в мясе, рыбе, молоке или яйце, состоят из аминокислот, относительно простых органических соединений. Все живое — все многообразие живой природы — построено из двадцати аминокислот. Секрет заключается в структурах, образуемых аминокислотами.

Человек получает аминокислоты белков животного происхождения с мясной пищей. Для этого он должен годами скормливать животным растительные белки. С точки зрения выхода

аминокислот это весьма малопродуктивно. Бык весом 500 кг при хорошем корме ежедневно продуцирует 500 г белка. Аналогичные соотношения характерны и для свиней, овец, уток, кур, которых человек разводит как поставщиков аминокислот. Но имеются организмы, которые в выработке белка значительно более продуктивны. Это микроорганизмы — бактерии, водоросли или грибки, которые размножаются с большой скоростью. В качестве «корма» для них требуется, например, лишь меласса (побочный продукт получения сахара) или продукты осахаривания древесины, а для многих — даже только *n*-алканы нефти. При этом 500 кг культуры одноклеточных микроорганизмов дает ежедневно почти 1000 кг белка! По своему аминокислотному составу он весьма сходен с обычным животным белком. Содержание белка в водорослях колеблется от 40 до 60% сухой биомассы. А 250 г этой массы достаточно для покрытия ежедневной потребности человека в белках и витаминах.

Уже давно в промышленно развитых странах такой белок с успехом применяют как добавку к корму домашних животных. Но пищей для себя человек еще подобные белки не считает, и прежде всего потому, что они просто безвкусны.* Чтобы использовать новые пищевые резервы и для человека, надо найти сред-

* Кроме того, чтобы белок микроорганизмов был пригоден для питания человека, его необходимо очистить от избыточного количества нуклеиновых кислот, которыми микроорганизмы богаче, чем ткани животных и человека. — *Прим. перев.*

ства для превращения этих ценных продуктов во вкусную еду. А. Н. Несмеянов однажды сказал, что пока не удастся создать особую волокнистую структуру мяса, тонковолокнистую — рыбы, полужидкую с тонкой оболочкой структуру икры, не будет и синтетических пищевых продуктов. Но кто же должен разрешить эту задачу, как не химики и физики, которые знают, как построены волокнистые и студнеобразные структуры? .

В этом направлении накоплен некоторый опыт. Правда, цели были совсем другие — получение полимерных материалов или синтетических текстильных волокон. Но эти знания вполне можно использовать при имитации свиных шницелей, рыбного филе, макарон или икры. С помощью сшитых полимеров, не обладающих какой-либо питательной ценностью, но безвредных для человека, создаются структуры, «которые человек может пожевать». Они придают, например, синтетической манной крупе привычную твердость, консистенцию и набухаемость.

Искусство синтеза пищевых продуктов состоит в том, чтобы эти продукты в сыром виде выглядели аналогично натуральным и соответственно вели себя, когда их будут варить, жарить или тушить. И, конечно, они должны быть еще и такими же по вкусу и запаху.

Здесь на помощь приходят многочисленные сведения, полученные в самые последние годы о пахучих, ароматных веществах. Запах и вкус можно анализировать хроматографическими методами. Так, обнаружились ясные различия при сравнении «ароматограмм» черной и крас-

ной икры, полученных с помощью газовой хроматографии. Аналогично тому, как показания температуры с помощью прибора много точнее, чем по ощущению человека, «ароматограммы» по данным газового хроматографа точнее определяют оттенки вкуса и запаха. Это подтвердилось, когда для дегустации синтетической икры в ИНЭОС были приглашены высокие гости...

Рассказывают, что строгие дегустаторы, отведав икры, высказали свое одобрение. Только один из гостей, степенно покачивая головой, снова и снова проводил языком по нёбу и губам и наконец медленно сказал: «Да, очень хорошо, но химия все же дает привкус». Тогда директор ИНЭОС и его сотрудники облегченно рассмеялись: предвидя предубеждение, гостям сначала подали настоящую икру. Когда затем для испытания была предложена синтетическая икра, все были единодушны — отличить ее путем дегустации практически невозможно.

Однако различие легко обнаруживается с помощью кислоты, например просто уксуса или сока лимона: натуральная черная икра остается черной, а синтетическая обесцвечивается. Похоже на то, как крепкий чай светлеет, когда в стакан кладут ломтик лимона. Кстати, чай тоже используется при синтезе икры.

Из опубликованных данных Института складывается следующая примерная рецептура синтетической икры. В качестве главного компонента служит казеин — белок молока, как студнеобразователь применяют желатину. Студенистые, подобные икре, шарики получают, прикапывая горячий раствор, содержащий же-

латину и казеин, в очищенное вазелиновое масло, которое предварительно должно быть охлаждено до 5—7 °С. Образовавшиеся шарики остаются в масле около 30 минут при той же температуре. Затем их счерпывают, промывают, окрашивают экстрактом из зеленого чая и дубят раствором хлорида железа. Наконец, с помощью композиции ароматизаторов, получается готовый продукт.

Об искусственной икре и дегустаторах рассказывают еще одну интересную историю. Таковую икру можно окрашивать пищевыми красителями в различные цвета. И вот изготовили синюю, красную, зеленую икру и предложили ее специалистам для дегустации. Хотя во всех случаях, как консистенция, так и вкус были совершенно одинаковыми, оценка оказалась разной. Большинство дегустаторов были просто не в состоянии проглотить икру, окрашенную в ярко-зеленый цвет. Этот пример иллюстрирует крайнюю сложность проблемы изготовления искусственных пищевых продуктов.

Конечно, искусственная икра — не главная цель работ в этой области. Экономически значительно важнее изготовление основных продуктов питания, например картофеля. Если подумать, сколько воды содержит картофель, то ясно, что при перевозке его крайне велики напрасные затраты энергии и грузообъема. А чувствительность картофеля к холоду... Какие потери происходят из-за порчи картофеля в холодном климате! Понятно, что получение сухого картофеля и изготовление из него вкусных блюд представляют большой интерес.

Такое название получил экспресс Париж — Лион — Марсель — от названия штормового северного ветра в долине Роны. Этот экспресс (рис. 23) пересекает Францию в направлении с севера на юг со скоростью 200 км/ч; его тянет электровоз, в котором обмотка в двух парах спаренных электродвигателей по 3000 кВт изготовлена из проводника, изолированного полиимидной пленкой. При пробном пробеге «СС6500» (так называется этот электровоз) достиг скорости 280 км/ч.

Применению для изоляции проводов обмотки дорогой полиимидной пленки «каптон», изготавливаемой фирмой Дюпон, предшествовали длительные совещания между Французской железной дорогой SNCF и фирмой Альстхом, крупнейшим во Франции изготовителем двигателей. Решили изготовить модели. При этом внимание было сосредоточено на двух вариантах конструирования двигателя:

вариант 1 — повышение мощности при неизменных габаритах;

вариант 2 — уменьшение габаритов и веса двигателя при неизменной мощности.

Моделирование привело к следующим выводам: снижение стоимости изготовления двигателя на каждый киловатт его мощности составит по первому варианту около 3%, а по второму варианту — около 9%. Если не менять сечение меди в обмотке, т. е. сохранить прежнюю мощность двигателя, то дорогая полиимидная изоляция все же дает в стоимости изготовления двигателя около 3% экономии, потому что при более тонкой изоляционной пленке возможно уменьшение длины обмотки на 7% и снижение веса на 5%. Была улучшена и технология нанесения изоляции. Полиимидную пленку с наложенным на нее сополимером тетрафторэтилена и гексафторпропилена — FEP — наматывают с 50%-ным перекрыванием на медный провод и все это нагревают короткое время при 300°C до начала плавления FEP-слоя пленки. Термопластичный фторполимер наносится на полиимидную пленку тонким слоем

Рис. 23. «Мистраль» (экспресс Париж — Лион — Марсель).



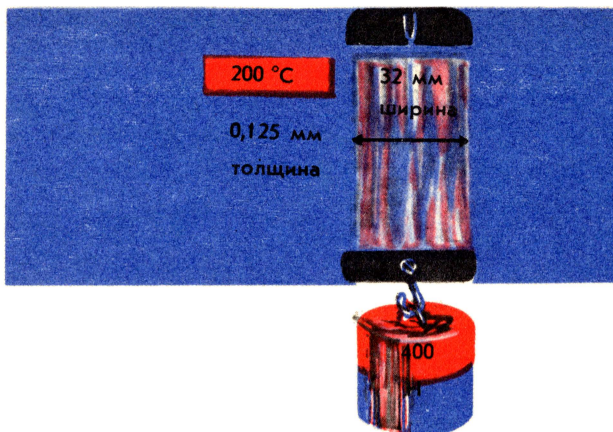


Рис. 24. Схема, иллюстрирующая прочность при растяжении полиимидной пленки в условиях высокой температуры.

с одной или с обеих сторон. Изоляция получается как бы «запечатанной», сваренной надежно. Сам полиимид при этом не плавится.

До сих пор для проводов в двигателях применяли асбестовую изоляцию с силиконовым лаком, которая не столь удобна и занимает много места. Хотя полиимидная пленка значительно тоньше, чем асбесто-силиконовая изоляция, не следует опасаться, что она разорвется. Ее предел прочности при разрыве — более 150 Н/мм^2 и даже при 200°C составляет более 100 Н/мм^2 , т. е. на тонкой полоске пленки толщиной $0,125 \text{ мм}$ и шириной 32 мм можно повесить груз в 400 Н при 200°C и пленка не разорвется (рис. 24).

Особое значение имеет тот факт, что полиимид не обладает термопластичностью. Испытания, проводившиеся в течение одиннадцати лет, показали, что полиимидная пленка при 200°C и давлении 85 Н/мм² не претерпевает каких-либо изменений около 100 000 ч. Для таких условий это замечательная устойчивость! Дальнейшие испытания свидетельствуют, что полиимидная пленка выдерживает восьмилетнее применение при 250°C и не становится хрупкой. Она может без разрушения выдерживать кратковременное повышение температуры даже до 400°C. Возможность таких перегрузок всегда представляла трудноразрешимую задачу для конструкторов двигателей электровозов. Эксплуатационные качества моторов для инструментов также сильно зависят от устойчивости их изоляции при перегрузках. Новый изоляционный материал разрешил эту проблему. И моторчики ручных зубоврачебных бор-машин с полиимидной изоляцией не будут больше так легко «подгорать».

Что же такое, собственно говоря, этот полиимид? Каково его строение, если он при столь высоких температурах проявляет такую хорошую механическую и электрическую устойчивость? Может показаться, что он обладает характером неорганического вещества. Если попытаться поджечь эти желто-коричневые полоски пленки, то они, загораясь, сразу же гаснут. Материал, следовательно, самогасящийся и трудновоспламеняющийся — свойства, которые высоко ценятся каждым конструктором. То, что полиимид не является неорганическим веществ-

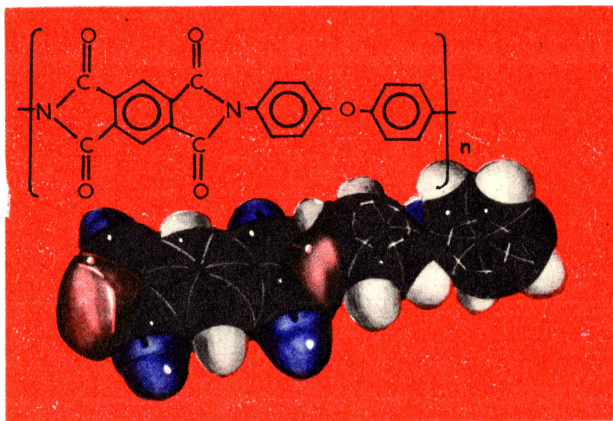


Рис. 25. Структурная формула и полусферическая модель полипиромеллитимида.

вом, подтверждается также его относительно большим удлинением при растяжении — от 70 до 90%. Что же он собой представляет?

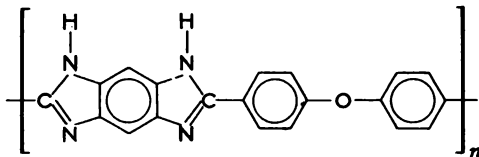
Полиимид — органический полимер. Он образуется при поликонденсации диангидрида тетракарбоновой (пиромеллитовой) кислоты с ароматическим диамином, например с диаминодифениловым эфиром. После специальной термической обработки он приобретает показанную на рис. 25 структуру.

Полиимиды — представители ряда полимеров, которые разработаны за последние два десятилетия в связи с развитием космонавтики, ракетной техники, строительством сверхзвуковых самолетов и глубоководных устройств. Во

всех государствах, стремящихся к техническому прогрессу в этих областях, возникает потребность в такого рода материалах. Коллективы химиков, физиков и конструкторов занимаются получением, исследованием свойств и способности к переработке в изделия таких полимеров, которые по структуре во многом сходны с полиимидом.

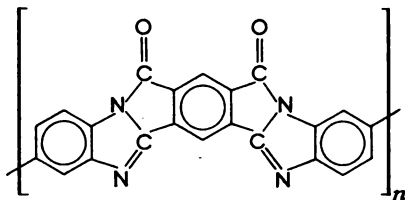
Общий принцип строения таких полимеров состоит в сцеплении ароматических и гетероциклических колец. Гетероциклы — это кольца, которые кроме углерода включают атомы и других химических элементов, например азота или кислорода.

Синтетики комбинируют всевозможные варианты. Поликонденсация тетракарбоновой кислоты с диамином приводит к образованию полиимида; а если поступить наоборот — провести поликонденсацию дикарбоновой кислоты с тетрамином? Так получается полибензимидазол:



Наконец, взаимодействие тетракарбоновых кислот с тетраминами приводит к образованию структур, в которых кольца как бы нанизаны

друг на друга*. Пример — так называемый полипирон, который термически еще более стоек, потому что в нем разрыв одной какой-нибудь связи, участвующей в образовании цикла, не приводит к распаду цепи как таковой:



В этом, по-видимому, вообще секрет устойчивости этих структур! Наблюдения подтверждают: лестничные полимеры устойчивее, чем полулестничные** (рис. 26).

Практически, однако построить идеальную «полимерную лестницу» не просто (формула II).

Когда на пятьдесят — сто необходимых замыканий колец в лестничном полимере два или три замыкания не осуществляются, это

* Полимеры с такой структурой называют лестничными полимерами; их повторяющиеся элементарные звенья образованы и соединены конденсированными (сросненными) кольцами, т. е. имеющими по крайней мере два общих атома. — *Прим. перев.*

** Полулестничными называют полимеры, в которых фрагменты лестничной структуры (лестничные сегменты) чередуются с линейными или разветвленными, неконденсированными участками цепи. Участок цепи с «идеальной» лестничной структурой представлен формулой на стр. 86. — *Прим. перев.*

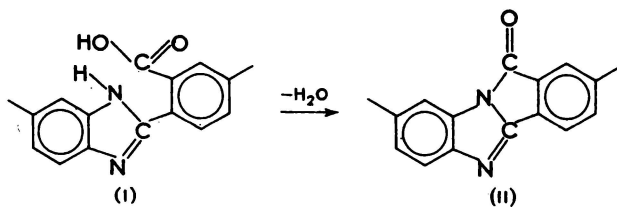
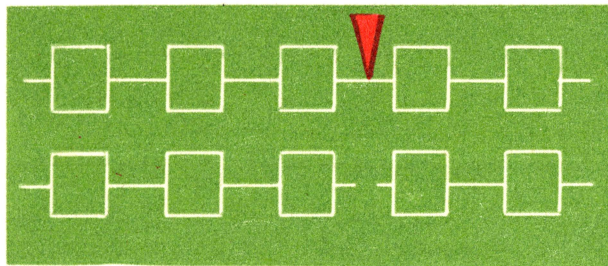
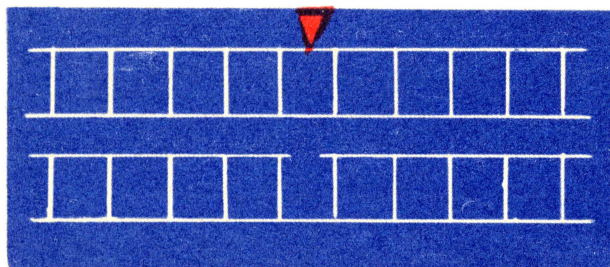


Рис. 26. Упрощенная схема лестничного (вверху) и полулестничного полимера.

Красной стрелкой показано место воздействия на макромолекулу по одной из связей. В лестничном полимере хотя разрыв связи и создает дефект в цепи, это не приводит к расщеплению полимера на более короткие цепи.



хуже отсутствия двух или трех ступенек в обычной лестнице! В тех местах цепной молекулы, где такая «ступенька» не образовалась, сохраняются не принимавшие участия в превращении функциональные группы и создается как бы входной «люк» для кислорода воздуха (формула I). Отсюда начинается термоокислительное разрушение полимера.

В отсутствие кислорода воздуха, например в атмосфере азота, распад начинается несмотря на дефекты цепи в полимере на 100—200°C выше. Но функциональные группы, имевшиеся до замыкания колец в тетракарбоновой кислоте или в тетраамине (соответственно, карбоксильные или аминогруппы), представляют идеальную возможность для действия кислорода. По мере того как одно за другим замыкаются кольца и число их увеличивается, растет также жесткость реакционной системы. Это может привести к тому, что некоторые группы, участвующие в замыкании колец, вследствие сильно ограниченной молекулярной подвижности уже не могут сблизиться и вступить во взаимодействие. Тем самым ограничивается создание термостойких структур.

Приведенная ниже лестничная структура кратковременно устойчива до 900°C, но на воздухе — только до 400°C:

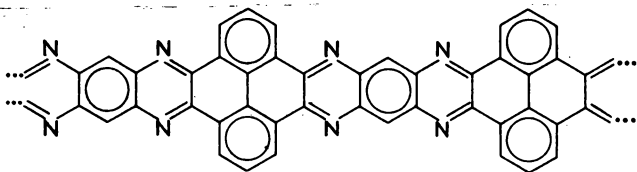


ТАБЛИЦА 4

**Длительная теплостойкость
термостабильных полимеров**

Название	Длительная теплостойкость (25 000 часов), °C
Силикон	180—200
Политетрафторэтилен	260
Сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена (FEP)	205 (термопласт)
Полиимид	250
Полиэфиримид	180—190
Полибензимидазол	240—250 (в азоте)
Поликарборансилоксан	250 (эластик)
Поликарборанбензими- дазол	300 600 (кратковременно в воздухе) 700 (кратковременно в азоте)
Пиролизированный поли- акрилонитрил	2000 (25 секунд)

Подобные ароматические полигетероциклические вещества очень дороги; их получают из соединений, синтез которых сложен, проводится через много стадий и требует, в свою очередь, применения труднодоступных исходных веществ. Это экзотические полимеры, и их применяют, когда нет иного выбора. В космонавтике, например, нужны полимеры, которые могут находиться под нагрузкой при 330°C 400 часов и при 540°C 80 часов и, кроме того,

обладают хорошей стойкостью к облучению. Из усиленного стекловолокном полиимида был изготовлен защитный колпак (радом) на антенны скоростных самолетов, проницаемый для электромагнитных волн. Наконец, конструкторы сверхзвуковых самолетов применили для несущих плоскостей, рулевых устройств, а также в кабинах материалы из полиимида и стеклоткани сотовой структуры с титановым покрытием, так как на наружной обшивке этих самолетов рабочая температура 225—250°С.

Постепенно эти «поднебесные полимеры» стали спускаться на землю, — они нужны в электронике вычислительных машин, в электромашиностроении, везде, где наблюдается стремление к миниатюризации, где возникает потребность в большей надежности действующих элементов, большей мощности при малом объеме.

В технике многое переосмысливается — должны возникать новые аспекты в расчетах. Пример этому — двигатель электровоза «Мистраль».

АЛМАЗ — ГРАФИТ

Как велико различие между твердыми, бесцветными, прозрачными, как вода, сильнопреломляющими кристаллами алмаза с высокой плотностью ($3,51 \text{ г/см}^3$) и серой, непрозрачной, чешуйчатой, жирной на ощупь массой графита! Совершенно невозможно представить себе, что они имеют что-либо общее друг с другом. И почти невероятно, что алмаз, названный древними греками за его твердость непобедимым (адамас)*, при определенных условиях превращается в мягкий графит. Счастье ювелиров и продавцов драгоценностей во всем мире, что эти условия необычны, — для этого требуется 1500°C . В отсутствие воздуха алмаз тогда превращается в графит с выделением тепла:



В присутствии воздуха алмаз уже при 800°C полностью сгорает, превращаясь в диоксид углерода.

* Арабское название «ал-мас» означает «твердейший». — *Прим. перев.*

Алмаз и графит — не что иное, как чистый углерод.* Различие в свойствах определяется различной кристаллической решеткой. У графита атомы углерода расположены по углам шестиугольников, которые в одном слое составляют подобие паркета. Выше и ниже этого слоя на расстоянии 0,335 нм опять лежат слои из шестиугольников и причем так, что над серединой каждого из шестиугольников в данной плоскости расположен атом углерода другой, соседней плоскости (рис. 27). Каждый атом углерода внутри плоскости шестиугольников связан с тремя другими атомами углерода. На это он затрачивает три своих валентных электрона. Четвертый валентный электрон каждого атома С отрывается от атомного остова и с множеством таких же электронов образует между углеродными плоскостями легко подвижный «электронный газ», который связывает положительно заряженные слои шестиугольников.

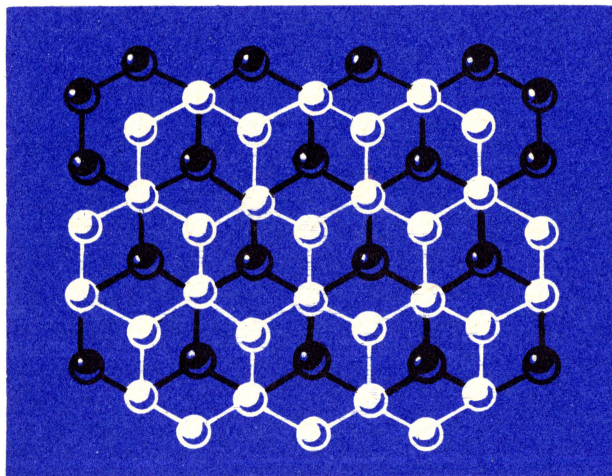
Такое строение кристаллической решетки объясняет электропроводность графита и его легкую расщепляемость параллельно плоскости слоев, а также смазывающее действие в этом направлении. Перпендикулярно к плоскости

* В Институте элементоорганических соединений АН СССР синтетически из ацетилена получена еще одна кристаллическая форма углерода — карбин, — состоящая из линейных полимеров строения $\cdots -C \equiv C - (C \equiv C - \cdots \text{или} \cdots = C = C = C = \cdots$. Карбин обладает свойствами полупроводника; при высоких температурах без доступа воздуха он переходит в графит. — *Прим. перев.*

слоев проявляются противоположные свойства — расщепление затруднено, нет смазывающего действия. Такую зависимость свойств твердого тела от направления называют анизотропией.

В отличие от графита у алмаза все четыре валентных электрона атома углерода проявляют себя одинаково, в результате чего алмаз представляет собой изотропное тело (одинаковые свойства в различных направлениях), в котором каждый атом углерода по принципу тетраэдра окружен четырьмя другими атомами углерода.

Рис. 27. Расположение плоскостей из шестиугольников в кристаллической решетке графита.



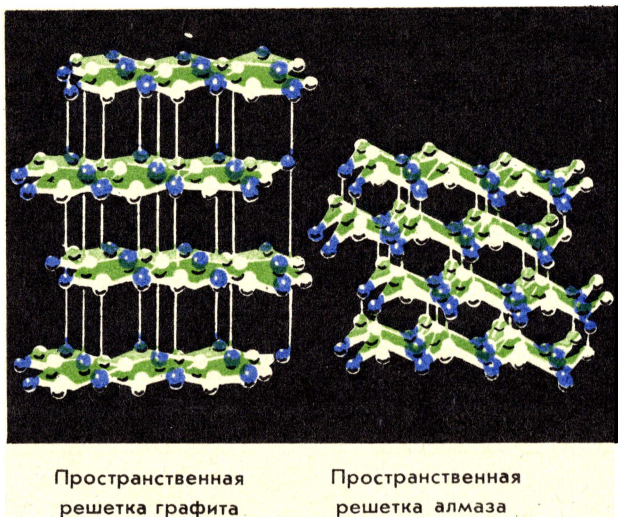


Рис. 28. Кристаллические решетки графита и алмаза.

В мысленном эксперименте кристаллическую решетку графита можно превратить в кристаллическую решетку алмаза, сближая друг с другом слои (рис. 28), пока каждые два из четырех валентных электронов — попеременно от верхнего и нижнего атома С — не объединятся в электронные пары связи. Расстояние между отдельными плоскостями в кристаллической решетке алмаза составляет только 0,205 нм. Отсутствие свободных электронов приводит к тому, что алмаз ведет себя, как непроводник — электроизолятор.

После того, как выяснилось, что алмаз является высокоуплотненным углеродом, предпринималось немало попыток синтезировать его из соединений углерода, применяя давление и нагревание.

В 1880 г. англичанин Ханней вложил в ствол от ружья смесь парафина и костяного масла с тонкораздробленным металлическим литием, расплавил смесь и, наконец, нагрел ствол до красного каления. Ханней полагал, что из углистой реакционной массы он выделил крохотные кристаллики алмаза. Много раз пытались повторить этот опыт, однако всегда безрезультатно. Особенно много труда приложил англичанин Парсон. В 1907 г. он все же пришел к выводу, что данные Ханнея невоспроизводимы. Но впоследствии известная исследовательница Лансдейл подвергла рентгеноструктурному анализу двенадцать мельчайших кристалликов, которые были выставлены в Британском музее как алмазы Ханнея и нашла, что одиннадцать из них действительно обладают структурой алмаза. Тем не менее, Лансдейл не могла гарантировать, что исследованные ею кристаллы были именно кристаллами, полученными Ханнеем. Эти опыты не оставили в покое Парсона. Может быть, он что-то не учел? После первой мировой войны он вновь стал повторять опыт, описанный Ханнеем, но снова безрезультатно.

Синтетические алмазы — как это заманчиво! Вовсе не обязательно крупные, достаточно и небольших... Ведь только около 3% природных алмазов используется в ювелирной промышлен-

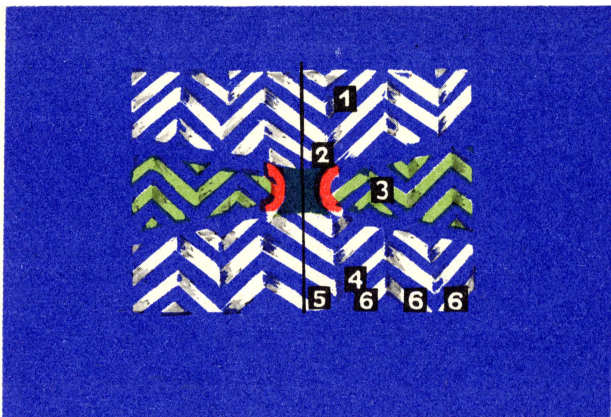


Рис. 29. Схема поясного аппарата.

1 — верхний пуансон; 2 — рабочая камера с пирофиллитовой футеровкой; 3 — пояс (продольное опорное кольцо, которое окружает рабочую камеру); 4 — нижний пуансон; 5 — карбид вольфрама; 6 — различная сталь.

ности. Почти 70% алмазов применяется в качестве шлифовальных средств. Примерно 30% идет для режущих устройств — их вставляют например, в наконечники буров, которыми бурят очень твердые породы, в стеклорезы, из них изготавливают осевые подшипники точных приборов или ушки для вытягивания тончайшей проволоки из твердых металлов.

В 1947 г. телефонная компания Белл известила, что нагреванием до очень высокой температуры полидивинилбензола удалось получить чистый углерод в виде маленьких черных шариков с твердостью алмаза. Говорили о «синтетическом алмазном порошке, подобном кар-

бонадо». Как известно, встречаются алмазы (например, в Гане или в Заире) и с небольшими примесями, в этом случае они могут быть желтыми, красными, зелеными, коричневыми, синими или фиолетовыми; алмазы глубокого черного цвета получили название — карбонадо. Так вот, в телефонной компании Белл полагали, что синтезировано нечто подобное. Однако более подробные исследования все же показали, что твердые черные кусочки не имеют структуры алмаза — они получили название полимерного углерода.

Впоследствии попытки искусственного получения алмазов предпринимались в различных направлениях, причем со все возрастающим научным обоснованием. Диаграмма состояния углерода показывает, что реальные условия для образования алмаза дают температуры около 3000°C и давление выше 9,8 ГПа (100 000 атмосфер). Но как осуществить такие условия?

В 1955 г. фирмы ASEA в Швеции и «Дженерал Электрик» в США независимо друг от друга успешно применили конструкции аппаратов высокого давления и высоких температур для синтеза алмаза.*

Американец Холл с помощью так называемой поясной аппаратуры (рис. 29) при

* В СССР синтез алмазов осуществлен под руководством академика Л. Ф. Верещагина в Институте физики высоких давлений АН СССР. По разработанной технологии на опытной установке в Киеве к открытию XXII съезда КПСС были изготовлены первые синтетические алмазы. С 1961 г. начато их промышленное производство. — *Прим. перев.*

9,8 ГПа и 2800°C получил октаэдрические кристаллики размером 0,5 мм, которые по данным рентгеноструктурного анализа, а также по твердости и светопреломлению соответствовали алмазу. Элементарный анализ, однако, показал, что в них только 85% углерода, остальные 15% — другие неорганические вещества. Это значит, что исходным был не чистый графит; он содержал, очевидно, металлы как каталитические примеси.

Теперь известно, что превращение графита в алмаз в присутствии переходных металлов как катализаторов происходит уже при 1500—2500°C и давлении от 4,9 до 7,8 ГПа (от 50 000 до 80 000 атмосфер).

В конструкции Холла главное — пояс, защитное кольцо, окружающее снаружи камеру давления. Очень важно было правильно выбрать конструкционные материалы. Сам пояс и пуансоны (части штампа, входящие в матрицу) с целью выравнивания механических напряжений изготовлены из нескольких слоев: внутри — карбид вольфрама, снаружи — сталь. Собственно камера давления, в которой совершается превращение графита в алмаз, облицована (футерована) пирофиллитом — алюмосиликатом, который служит средой для передачи давления, а также для электрической и термической изоляции. Нагрев осуществляется прямым пропусканием электрического тока через нагревательные элементы из графита, введенные в пирофиллитовую футеровку.

Процесс синтеза начинают с подъема давления; затем реакционную смесь нагревают

до высокой температуры и «прессуют» около 30 минут. Затем прекращают нагрев и только после охлаждения снимают давление. Образующиеся кристаллики алмаза имеют размер порядка десятых долей миллиметра. Но они находят многообразное применение в технике. В настоящее время почти 50% промышленной потребности покрывается синтетическими алмазами.

Все же невозможно было удовлетвориться получением крошечных кристалликов, и попытки синтезировать алмазы с размерами настоящих драгоценных камней продолжались. На создание необходимого «пресса» было затрачено много времени и усилий и наконец в 1970 г. он был создан: получены прозрачные как вода алмазы размером с ячменное зерно! Это было, действительно, достижение, однако добытое ценой, далеко превосходящей стоимость природных алмазов. Но дело не в этом. Важно то, что в настоящее время даны принципиальные технические предпосылки к синтетическому получению и более крупных алмазов.

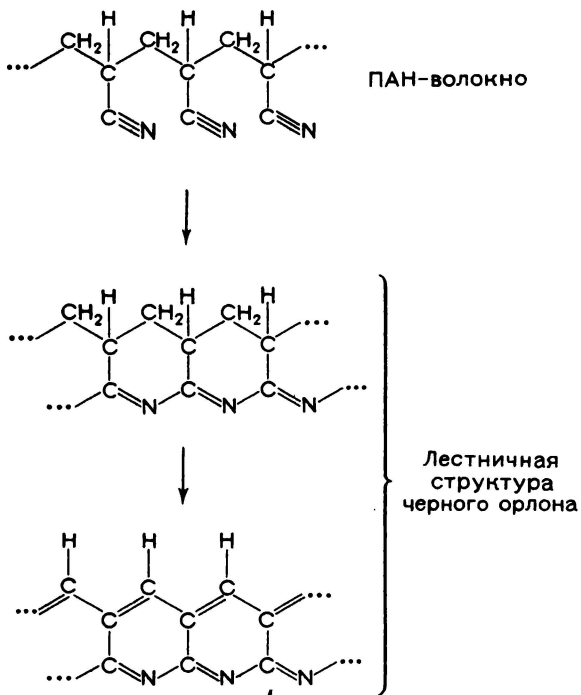
То, что алмазы дороги, собственно говоря, знает каждый. Но всякому ли известно, что для определенной формы графита цена достигает 10 000 марок за килограмм? И это не та цена, которую заплатил бы коллекционер, а стоимость материала, нужного для технических целей. Речь идет о так называемых усах — коротковолокнистых тончайших монокристаллах, имеющих около 1 см в длину и 1 мкм в поперечнике. Их прочность из-за почти ненарушенного кристаллического строения близка

к теоретической прочности, которая складывается из сил притяжения отдельных атомов. Такие усы применяют для улучшения механической прочности металлических материалов. Но необычайно высокая прочность этих волоконцев проявляется и в композициях, содержащих в качестве связующего органические полимеры (например, эпоксидные смолы). Графитовые усы получают путем длительного выращивания кристаллов из газовой фазы. Но такой процесс не приемлем для их промышленного получения.

Имеются технологические способы получения углеродных или графитовых волокон, точно так же обладающих исключительной прочностью в композициях. Эпоксидная смола, усиленная графитовым волокном, была весьма успешно испытана как конструкционный материал для всех несущих плоскостей реактивных самолетов. По сравнению с традиционными материалами это дало снижение массы до 50%.

Интересна предыстория графитовых волокон. Она начинается с получения синтетического волокна из полиакрилонитрила (ПАН). Около 1960 г. были предприняты попытки получить из ПАН-волокна огнестойкую ткань. При этом было установлено, что текстильные свойства самого ПАН-волокна сохраняются до 300°C, если в этой температурной области предотвратить усадку волокна и термическую обработку на воздухе проводить достаточно осторожно. В области от 200 до 300°C ПАН-волокно изменяет окраску от желтой до коричневой и затем до черной. Такое волокно было

известно как «черный орлон». Уже в начале шестидесятых годов существовало представление, что при этом образуется лестничная структура:



Если волокно нагревать дальше до 600°C, то в его составе все еще сохраняется 80%

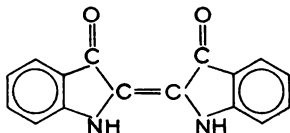
азота, содержащегося в исходном ПАН-волокне. Чтобы удалить азот, входящий теперь в гетероциклы, и получить чисто углеродное волокно, требуется температура 1600°C . При температуре около 2800°C углеродный остов становится подобным решетке графита, из угольного образуется графитовое волокно.

Интенсивные исследования последних лет показали, что для получения углеродных волокон кроме ПАН-волокна можно использовать и другие исходные вещества, например регенерированную целлюлозу и пек.

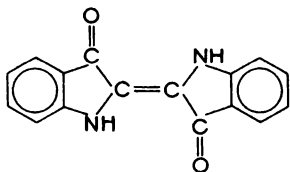
1883 год — это было так давно. Индиго, король красителей, наконец познан. Восемнадцать лет трудился А. Байер над объяснением природы синего индиго. Теперь он мог сообщить специалистам, что положение каждого атома в молекуле этого красителя установлено экспериментальным путем.

Байер руководствовался определенным принципом построения молекулы индиго. «В бензол необходимо ввести цепь из двух атомов углерода и атом азота и затем соединить их друг с другом», — писал он в статье 1869 г. На основе этого принципа Байер получал индиго из различных подходящих для этого и доступных ему веществ. Восстанавливая и окисляя, преобразуя то одно, то другое соединение, он получил синий индиго из изатина, *o*-нитрокоричной кислоты и, наконец из *o*-нитробензальдегида. Так Байер установил структуру молекулы синего индиго. Химия получила «план построения», по которому можно синтезировать этот краситель. Только через много лет обнаружилось, что принятая Байером структура нуждается в уточнении. Рентгено-

структурный анализ привел к выводу, что синий индиго имеет не *цис*-, а *транс*-форму:



цис-форма (по Байеру,
1883 г.)



транс-форма (на основе
рентгеноструктурного
анализа, 1925 г.)

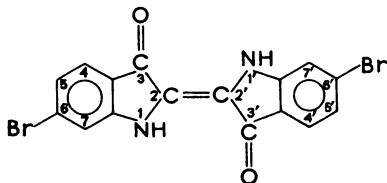
В конце прошлого века на рынке господствовал еще индиго из Бенгалии, получаемый из индигоносных растений, выращиваемых на плантациях, — синтетический был слишком дорог. Но Гейман (1869 г.), а затем Пфлегер (1901 г.) разработали промышленный способ, который позволил получать синий индиго по доступной цене. Теперь синтетический индиго вступил в конкуренцию с природным. Двумя десятилетиями позже плантационный индиго был вытеснен с рынка.

История индиго характерна и для ряда других красителей. Природные красители, известные тысячи лет, были вытеснены синтетическими. Обработывая такие содержащиеся в каменноугольной смоле вещества, как фенол, анилин, антрацен азотной или серной кисло-

тами, окислителями и восстановителями, химики девятнадцатого столетия получали, наряду с другими соединениями, красящие вещества. Но не каждое красящее вещество может быть полноценным красителем. Необходимо, чтобы окрашенные шерсть, шелк и хлопок не выгорали и не линяли при стирке. Удовлетворяют этому требованию далеко не все красители. Мало того, пригодные для использования новые красители еще должны выдержать конкуренцию с применявшимися ранее.

У различных народов складывалось собственное искусство крашения. В древнем Китае одежды мандаринов окрашивали желтыми ягодами, в Индии шерстяную ткань красили экстрактом из цветов хлопчатника. Античная Греция использовала краситель шафран из рубцовых наростов растения шафрана (*Crocus sativus*). Из высушенных телец червеца (*Coccus ilicis*), живущего на каменном и кермесовом дубе, римляне получали красный кермес. Германцы применяли желтый краситель вау из веточек цветущей резеды (*Reseda luteola*). В древнеегипетских захоронениях фараонов находили одежды, окрашенные индиго, ализарином и пурпуром. В то время как индиго и ализарин оставались главными красителями до двадцатого столетия, искусство крашения пурпуром затерялось в «мрачном средневековье». Лишь в 1684 г. вновь была найдена улитка, содержащая этот редкий краситель. Из желез пурпурной улитки (*Murex brandaris*) получили бесцветную жидкость, которая на воздухе окислялась, преобразуясь в настоя-

щий красный пурпур. В 1909—1911 годах Фридлендер из 12 000 пурпурных улиток получил 1,4 г этого красителя и выяснил строение его молекул. Ко всеобщему удивлению, «античный пурпур» оказался близким родственником индиго, а именно 6,6'-диброминдиго:



Интересно, что с индиго косвенно связан и другой пурпурный краситель, который был одним из первых синтетических красителей. В 1840 г. химик Фритцше, нагревая индиго с концентрированным раствором едкого кали, получил бесцветную жидкость, которую назвал анилином — от испанского названия индиго «анил»*. В 1856 г. Перкин окислил анилин бихроматом калия и получил черный продукт, из которого удалось выделить с выходом 5% пурпурно-красный краситель — анилиновый пурпур, получивший название мовеин. Его

* Исключительно важное значение в развитии химии красящих веществ сыграл открытый в 1842 г. Н. Н. Зинниным способ получения анилина восстановлением нитробензола, который, в свою очередь, получают нитрованием бензола, добываемого из каменноугольной смолы.—
Прим. перев.

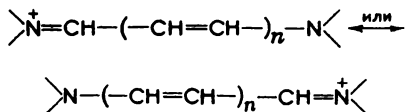
покупали и ценили за яркость окраски французские красильщики. Этот первый синтетический краситель был очень дорог, можно сказать, что он был не только на вес золота, но даже — платины. Но ведь пурпур был дорогим с давних пор. На протяжении столетий цвет пурпура был цветом королей и кардиналов!

За последние сто лет химия дала ряд пурпурных красителей, и они намного дешевле пурпура. Поколения химиков работали над выяснением строения столь важных для жизни красящих веществ — зеленого красящего вещества листьев (хлорофилла) и красного красящего вещества крови (гема, входящего в состав гемоглобина). Для крашения они непригодны, но в процессе их исследования были синтезированы другие высокоценные красящие вещества. Определено строение многих природных красящих веществ, применявшихся ранее для крашения, а также красящих веществ многих цветов и грибов, которые для крашения непригодны. Искусство крашения превратилось в науку. Уже давно синтез красителей перестал быть случайным, стал целенаправленным.

В обширном царстве синтетических красителей некоторые их классы имеют особое значение. Сюда относятся азокрасители, антрахиноновые и фталоцианиновые красители. Среди них имеются специальные красители для шерсти, хлопка, для ацетатного и полиэфирного волокна, красители для многих видов пластиков. Названия красителей столь же многообразны, как и они сами. Но одно название напоминает еще раз об индиго. В конце двадцатых

годов вошли в употребление так называемые индантреновые красители, которые отличаются особой прочностью. Это торговое название было заимствовано от светостойкого индантренового синего. Последний был получен на рубеже столетия химиком Боном, который назвал его так потому, что хотел синтезировать антраценовый аналог индиго (*индиго* из *антрацена*). Иندانтреновыми стали называться и другие красители, используемые таким же способом, как индантрен, например индантреновый красно-фиолетовый или индантреновый коричневый, индантреновый ярко-розовый и индантреновый ярко-зеленый, хотя они по структуре не родственны старому «однофамильцу».

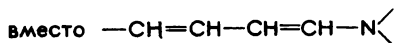
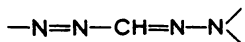
Наряду с вышеназванными широко применяются теперь цианиновые красители (их называют еще полиметинами). Класс цианиновых красителей включает около 100 000 соединений. Их общий отличительный признак — наличие следующей группировки:



При этом n означает любое целое число (например, 1, 2, 3...).

Обширность этого класса красителей является следствием того, что, с одной стороны, может изменяться n , а с другой, концевой атом азота может быть включен в кольцо (гетеро-

цикл). Более того, метиновые группы ($=CH-$) могут быть заменены атомами азота, например:



Видоизменение структуры молекул этих красителей помогло выяснить связь между химическим строением молекул и цветностью красителей. Так, мы теперь знаем, что окраска зависит от того, какие волны видимого света вещество поглощает (абсорбирует). Эта абсорбция света, в свою очередь, связана с числом подвижных (возбуждаемых) электронов в молекуле. Подвижные электроны характерны для структур с системой сопряженных двойных связей ($-CH=CH-CH=CH-$).

Видимый свет, как известно, представляет собой электромагнитные волны различной длины (дающие спектр от фиолетового до красного цвета), а следовательно, различной частоты и энергии. Коротковолновый (фиолетовый) свет богаче энергией, чем длинноволновый (красный) свет. Для возбуждения электронов требуется тем меньше энергии, чем больше молекула содержит сопряженных двойных связей. Это означает, что с возрастанием цепи сопряжения (например, с увеличением числа n в полиметиновых красителях) энергия возбуждения делается все меньше и, следовательно, для возбуждения электронов достаточно менее богатой энергией длинноволнового

ТАБЛИЦА 5

Соотношение между поглощаемым видимым светом и наблюдаемым цветом

Поглощаемый свет		Наблюдаемый цвет
длина волны, нм	соответствующий цвет	
400	Фиолетовый	Зеленовато-желтый
425	Индиго-синий	Желтый
450	Синий	Оранжевый
490	Сине-зеленый	Красный
510	Зеленый	Пурпурный
530	Желто-зеленый	Фиолетовый
550	Желтый	Индиго-синий
590	Оранжевый	Синий
640	Красный	Сине-зеленый
730	Пурпурный	Зеленый

ТАБЛИЦА 6

Связь между цветом и цепью сопряжения у дифенилполиенов $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$

n	Цвет соединения
1	Не окрашено
2	Не окрашено
3	Светло-желтый
4	Зеленовато-желтый
5	Оранжевый
6	Коричнево-оранжевый
7	Цвет меди
11	Фиолетово-черный
15	Зеленовато-черный

света. Для возбуждения электронов в соединениях с достаточно короткой цепью сопряжения требуется ультрафиолетовый свет, который они и поглощают. Такие соединения бесцветны. Окраска появляется только тогда, когда энергия волн видимого света (длина волны от 400 до 730 нм) оказывается достаточной для возбуждения электронов. Например, если вещество поглощает фиолетовый свет (400 нм), то оно представляется нам зеленовато-желтым, а вещество, поглощающее свет с длиной волны 640 нм (красный), мы воспринимаем как синезеленое.

Между поглощением света и окраской вещества имеется зависимость, представленная в табл. 5.

В 1928 г. Куном на примере дифенилполиенов была показана зависимость между числом сопряженных двойных связей (длиной цепи сопряжения) и цветом соединения (табл. 6).

О ЦЕПЯХ, СЕТКАХ И СПИРАЛЯХ

Началась стремительная гонка. В 1878 г. Бенц сконструировал свой первый двухтактный двигатель. В 1882 г. Даймлер и Майбах построили быстроходный двигатель. В 1885 г. Бенц появился на улицах с первым самоходным экипажем — это был трехколесный велосипед, приводимый в движение одноцилиндровым четырехтактным двигателем с электрическим зажиганием. В 1888 г. Данлоп изобрел пневматические шины для велосипеда. В 1893 г. Бенц катит через страну в сотрясающемся четырехколесном экипаже. И, наконец, двумя годами позже на колеса автомобиля надевают пневматические шины.

Сразу потребовались большие количества каучука. Если в 1850 г. в девственных бразильских лесах, с применением жесточайшей эксплуатации, из млечного сока (латекса) гевеи было получено всего около 1500 т «дикого» каучука, то мировая потребность в каучуке, достигшая к началу нового столетия 50 000 т была в значительной мере удовлетворена плантационным каучуком из Британской Малайи

и Голландской Индии*. Мировое потребление каучука продолжало бурно возрастать. К 1961 г. оно достигло около 4 млн. т. «Дикий» каучук давно отошел на задний план. Потребность в каучуке не могла быть удовлетворена даже плантационным каучуком. Бразилия тоже импортирует каучук! Упакованный в ящики из деревянной щепы, загруженный в гигантские чрева океанских кораблей, он прибывает из-за моря.

Чертовщина — этот каучук! Он растягивается и опять сжимается. Он теряет свою клейкость и становится еще эластичнее, когда его нагревают с серой — вулканизуют. Если серы добавлять немного, получается резина (мягкий каучук). Стоит придать куску резины новую форму, скажем, растянуть полоску, а затем отпустить ее, как она быстро возвращается в исходное состояние (к прежним размерам). Если же каучук вулканизовать с большим количеством серы, то получается эбонит (твердый каучук).

Эта «каучуковая» эластичность — одно из загадочных явлений, которое оказалось головоломкой для многих ученых. Что происходит? Почему именно резина, материал, получаемый только из каучука, обладает таким свойством? В чем тут дело?

* После освобождения от колониальной зависимости теперь это, соответственно, Малайзия и Индонезия. — *Прим. перев.*

В 1860 г. Вильямс, нагревая каучук в реторте, получил из продуктов его разложения жидкость, кипящую столь же легко, как эфир. Он назвал ее изопреном. Через 19 лет Бушарда во Франции при перегонке этой жидкости получил каучукоподобную массу, а тремя годами позднее то же самое повторил англичанин Тилден.

Ученые догадывались, что каучук построен из многих молекул изопрена, которые как-то соединены друг с другом. Каким же образом? Это оставалось неясным даже после того, как Гарриес в 1905 г. расщепил каучук по двойным связям озоном O_3 . Казалось бы, надо лишь реконструировать по «осколкам» связь изопреновых «кирпичиков». Однако, по-прежнему было неясно, что они образуют — большие цепи или большие кольца?

В те времена химики были увлечены кольцами, и чем более сложными они представлялись, тем лучше. И все же по справедливости следует отметить, что еще в шестидесятых годах прошлого столетия было высказано предположение, что основой строения каучука являются длинные цепи, состоящие из многих звеньев. Правда, до конца двадцатых годов нашего века эта идея упорно отклонялась. Существовало убеждение, что каучук построен из колец, содержащих от трех до двенадцати изопреновых звеньев. Против этого пришлось долго бороться Штаудингеру, пока, наконец, под давлением экспериментальных данных не стала общепризнанной следующая структура каучука: это цепные макромолекулы из сотен

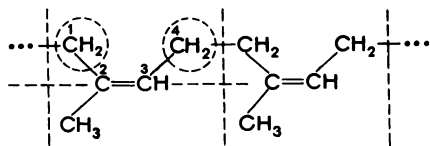
и более мономерных единиц, соединенных истинными ковалентными С—С-связями.

Так вошла в жизнь основная идея макромолекулярной архитектуры, познание которой можно без преувеличения сравнить с познанием законов движения планет. На этом фундаменте новый импульс для развития получила химия полимеров и молекулярная биология.

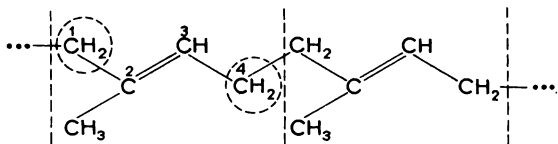
Химики почувствовали, что с их глаз как бы спала пелена: натуральный каучук это полиизопрен, целлюлоза — полиглюкозид. Требовалось только заполимеризовать изопрен, чтобы получить цепные молекулы полиизопрена. И другие соединения, сходные с изопреном, тоже вероятно должны образовывать полимеры, подобные каучуку? Стали полимеризовать все вещества, молекулы которых содержат двойные связи $>C=C<$: диметилбутадиен, винилхлорид, стирол, акриловую кислоту, метиловый эфир метакриловой кислоты и многие другие ненасыщенные соединения. Полимеризация всех этих соединений протекала достаточно легко. Только с этиленом возникли трудности. Понадобилось очень высокое давление, чтобы добиться его полимеризации: 0,196 ГПа (2000 атм) и 200 °С.

Когда все же около 1930 г. в надежде получить продукт, по свойствам аналогичный натуральному каучуку, осуществили полимеризацию изопрена, возникло разочарование. В то время не владели еще маленькой тонкостью в

проведении процесса полимеризации, от которой зависят свойства полимера, — стереоспецифической полимеризацией, т. е. искусством так соединять друг за другом молекулы мономера, чтобы в макромолекулах они принимали вполне определенное пространственное расположение («стерео» по-гречески — пространство). Что это означает для свойств полимера, показывает следующий пример. Эластичный натуральный каучук имеет структуру *цис*-1,4-полиизопрена, в которой атомы C^1 и C^4 находятся по одну сторону относительно двойной связи $C^2=C^3$:

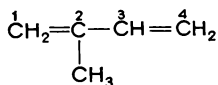


Твердая гуттаперча имеет точно такой же химический состав, но представляет собой *транс*-1,4-полиизопрен, т. е. атомы C^1 и C^4 располагаются по разные стороны относительно двойной связи $C^2=C^3$:

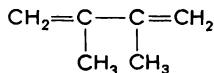


Первоначальные попытки получения синтетического каучука были связаны с изопреном.

В период первой мировой войны в Германию прекратилась доставка натурального каучука из-за английской блокады, и тогда начали полимеризацию технически более доступного «родственника» изопрена — диметилбутадиена*:



2-метил-1,3-бутадиен
(изопрен)



2,3-диметил-1,3-бутадиен

Именно с диметилбутадиеном был проведен первый производственный опыт получения синтетического каучука, но полученный метилкаучук не вызвал восхищения специалистов. До 1918 г. для твердых резиновых шин, применявшихся в артиллерии, было изготовлено 2500 т метилкаучука. С возобновлением поставок натурального каучука после окончания войны чрезвычайно охотно отказались от «военного» каучука.

В 1925 г. синтез каучука был принят по программе исследований концерна ИГ Фарбен — на этот раз на основе 1,3-бутадиена. Техническое решение было найдено в виде каучука буна-S — сополимера бутадиена и стирола. Маслостойкий каучук получили из бутадиена и

* Строение изопрена установлено в 1895 г. В. Н. Ипатьевым. Диметилбутадиен был синтезирован Н. Н. Мариуца в 1889 г., а заполимеризован И. Л. Кондаковым в 1902 г. — *Прим. перев.*

акрилонитрила*. По строению первые синтетические каучуки были довольно далеки от натурального. Они обладали преимуществом в некоторых свойствах — например, сопротивление истиранию и маслостойкость у сополимеров бутадиена лучше. Но по механическим свойствам и в особенности по теплопоглощению при высоких нагрузках (например, в шинах у тяжелых грузовиков или самолетов) лучшим оставался натуральный каучук.

Положение изменилось в 1954 г. Как это часто бывало в истории химии, толчок дали исследования, проводившиеся в совсем другом направлении.

Циглер, работавший в Мюльгейме (Рур), сделал сенсационное наблюдение: этилен может полимеризоваться уже при комнатной температуре и без высокого давления, если применять в качестве катализатора соединения типа $\text{AlR}_3 \cdot \text{TiCl}_4$ (R — органические радикалы). До тех пор этилен удавалось заполимеризовать

* Промышленное получение синтетического каучука (СК) было разработано и налажено в СССР на основе работ С. В. Лебедева. В качестве исходного Лебедев использовал 1,3-бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, разработав оригинальный способ каталитического получения его из этилового спирта. Полимеризацией бутадиена металлическим натрием был получен натрий-бутадиеновый каучук (СКБ). Первый опытный завод пущен в Ленинграде в 1931 г., а в 1932 г. СКБ уже начали выпускать заводы в Ярославле и Воронеже. Впоследствии вступили в строй и другие заводы. В СССР вырабатываются также и сополимеры бутадиена: бутадиен-стирольный (СКС) и бутадиен-нитрильный (СКН) каучуки. — *Прим. перев.*

только при высоком давлении и высокой температуре. Цепи макромолекул такого полиэтилена имеют боковые ответвления, которые действуют как «распорки» и препятствуют плотной упаковке цепей (рис. 30).

Иное строение имеют макромолекулы полиэтилена низкого давления. Боковые ответвления в их цепях почти отсутствуют. Макромолекулы могут располагаться значительно плотнее, чем у полиэтилена высокого давления; образуются кристаллические области. Полиэтилен высокого давления имеет меньшую плотность, чем полиэтилен низкого давления. Различие в структуре полимеров проявляется в их свойствах. Полиэтилен низкого давления показывает более высокую прочность при растяжении и более высокую теплостойкость, чем полиэтилен высокого давления. В противоположность аморфному и прозрачному полиэтилену высокого давления, полиэтилен низкого давления имеет молочную мутность.

Волшебное действие катализаторов на полимеризацию этилена изучал у Циглера в Мюльгейме исследователь из Милана Натта. Он испытал катализатор Циглера на пропилене. И вновь сенсация! В то время как все ранее испытанные катализаторы полимеризации пропилена превращали его только в маслянистые или воскообразные продукты, катализатор Циглера дал твердую пластмассу, которая выдерживала нагрев до 130°C . Рентгенографические исследования полипропилена показали, что его полимерные цепи отличаются исключительно высокой пространственной

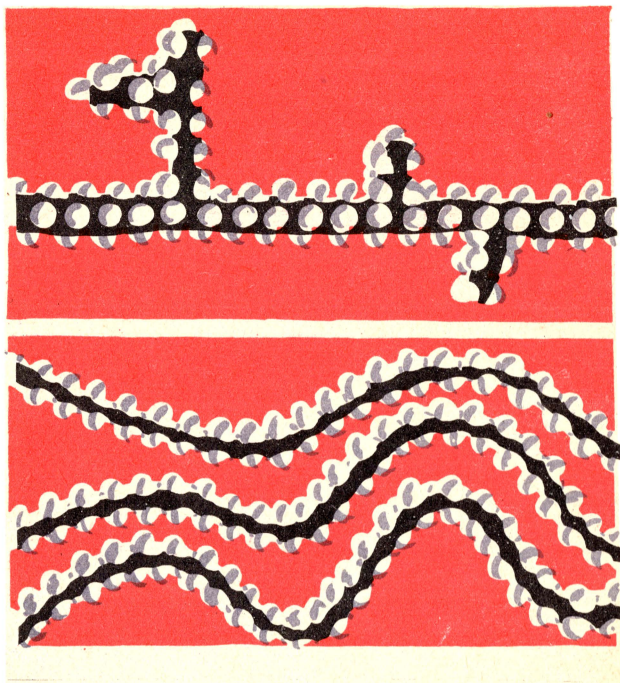


Рис. 30. Полусферические модели полиэтилена высокого давления — ПЭВД (вверху) и полиэтилена низкого давления — ПЭНД (внизу). В первом случае заметны разветвления макромолекул, которые препятствуют их плотной упаковке (плотность полимера $0,92 \text{ г/см}^3$). ПЭНД — неразветвленный, поэтому имеет более высокую плотность ($0,94\text{—}0,96 \text{ г/см}^3$).

упорядоченностью — стереорегулярностью. Метильные группы расположены вдоль цепи совершенно равномерно — изотактически (в отличие от атактической — пространственно нерегулярной, неупорядоченной формы).

В своем Нобелевском докладе в декабре 1963 г. Натта сказал: «Путем тщательной проверки структуры изотактического полимера мы смогли показать на диаграмме волокна, что все кристаллические изотактические полимеры обладают спиральной структурой, которая аналогична структуре α -кератина, найденной уже в 1951 г. Полингом и Кори*. Действительно, только спираль делает возможным правильное повторение мономерных звеньев с конфигурационно одинаковыми асимметрическими атомами углерода**. Уже вскоре после того, как удалась первая полимеризация α -олефинов, мы осознали значение и широту открытой для исследований области».

И в самом деле, был открыт доступ к новому миру. Раньше в результате полимеризации получали только атактические (нерегулярные) полимеры. С помощью катализаторов Циглера оказалось возможным из тех же исходных веществ синтезировать стереоспецифичные полимеры, обладающие комплексом совершенно новых свойств.

* Структура α -кератина характерна для фибриллярных (волокнистых) белков (рис. 31). Кератин — белок, входящий в состав волос, шерсти, ногтей. — *Прим. перев.*

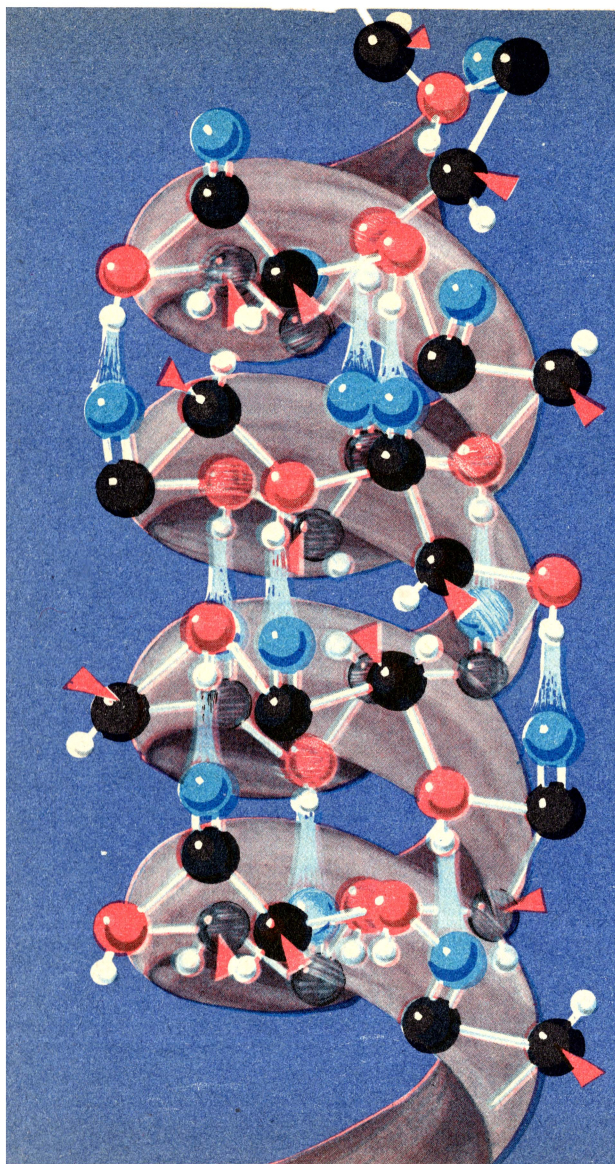
** Асимметрическими являются атомы C, все четыре валентности которых связаны с разными атомами или группами. Различное пространственное расположение атомных групп при асимметрических атомах приводит к пространственной изомерии (стереоизомерии) молекул. — *Прим. перев.*

С открытием стереоспецифичной полимеризации 1-алкенов — (α -олефинов) появились новые возможности для синтеза каучука. Натта с сотрудниками удалось синтезировать большинство теоретически мыслимых пространственных изомеров полиизопрена и полибутадиена. В ходе исследований они синтезировали натуральный каучук. Этот *цис*-1,4-полиизопрен из Милана показал ту же стереоспецифичность и такие же остальные свойства, что и натуральный каучук.

В 1956 г. синтез каучука на основе *цис*-1,4-полиизопрена нашел промышленное применение. В этом заслуга исследовательских коллективов под руководством А. А. Короткова в СССР (СКИ*), Стейвли с сотрудниками («коралл»), а также группы Хорна («америкпол SN») в США. Промышленный *цис*-1,4-полиизопрен не уступает натуральному каучуку ни по

* СКИ — синтетический каучук изопреновый. В настоящее время в СССР в промышленном масштабе выпускается каучук стереорегулярного строения СКИ-3, в котором содержание *цис*-1,4-звеньев изопрена достигает 92—99% (в НК они составляют 98%). — *Прим. перев.*

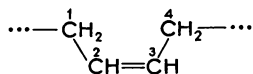
Рис. 31. Стержневая модель α -спирали полипептида (α -кератина). Красные шарики — атомы азота, синие — кислорода, черные — углерода на переднем плане, серые — углерода на заднем плане, белые маленькие шарики — атомы водорода. Голубым цветом обозначены водородные мостиковые связи; красные стрелки — группы R различных аминокислот.



своим технологическим свойствам при переработке в изделия, ни по клейкости, прочности и другим механическим свойствам резины.

Интересно, что с помощью катализатора Циглера, бутадиен может быть заполимеризован в *цис*-полибутадиен, который по своим эластическим свойствам (низкие механические потери при больших нагрузках) соответствует натуральному каучуку, а по сопротивлению истиранию, морозостойкости и тепловому старению превосходит его. В СССР этот каучук производится под маркой СКД, что означает синтетический каучук на основе дивинила (дивинил — синоним 1,3-бутадиена)*. Высокая эластичность каучука СКД в сочетании с низкой истираемостью позволяет изготавливать из него протекторы шин для тяжелых грузовиков и ленты транспортеров. Но так как переработка его в изделия технологически трудна, его большей частью применяют в смеси с каучуком СКИ.

* СКД — стереорегулярный каучук, содержащий, в отличие от СКБ, более 90% *цис*-1,4-звеньев бутадиена:



Промышленное производство СКД в СССР начато с 1964 г. и явилось результатом исследований, проведенных под руководством академика Б. А. Долгоплюска. — *Прим. перев.*

До сих пор мы, собственно говоря, все еще оставляли открытым вопрос: в чем состоит сущность эластичности резины?

Мы можем представить себе каучук как пучок цепеобразных макромолекул, отдельные отрезки которых (сегменты) при комнатной температуре совершают сильные колебания и изменяют положение относительно некоторого термодинамически наиболее благоприятного среднего положения. Когда мы растягиваем каучук, то навязываем молекулярным сегментам новое среднее положение (рис. 32). Теперь освободим, отпустим каучук, т. е. устраним деформирующую силу. Тогда под влиянием теплового движения сегменты возвратятся в первоначальное среднее положение. В этом и состоит секрет эластичности каучука или резины! При этом важно, чтобы не происходило «течения» цепей, т. е. их продольного перемещения относительно друг друга, что привело бы к остаточной деформации.

Когда макромолекулярные цепи имеют достаточно большую длину, то они переплетаются. Эти переплетения распределены беспорядочно (статистически) вдоль цепей; их можно сравнить с перепутанными канатами. В результате переплетений перемещение цепей относительно друг друга сильно ограничено, однако полностью не устранено. По этой причине невулканизованный натуральный каучук после растяжения не полностью возвращается в свое исходное состояние.

Более эффективны, чем физическое переплетение, химические связи, сшивающие друг

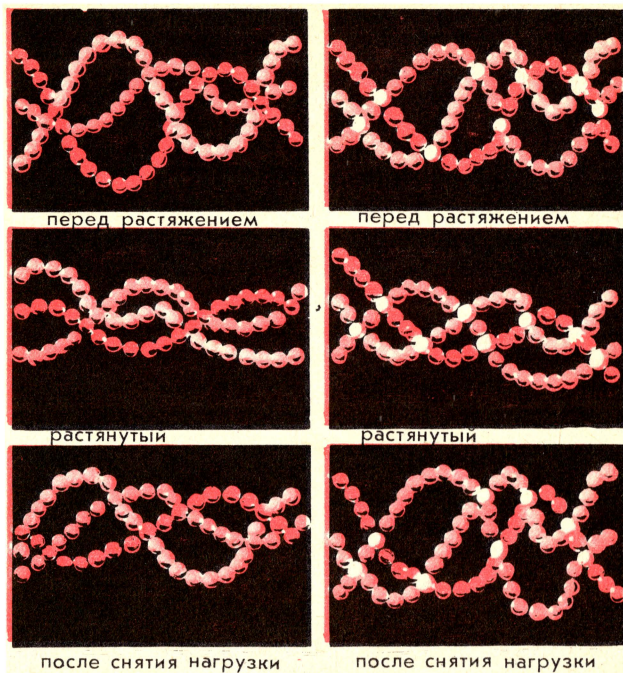
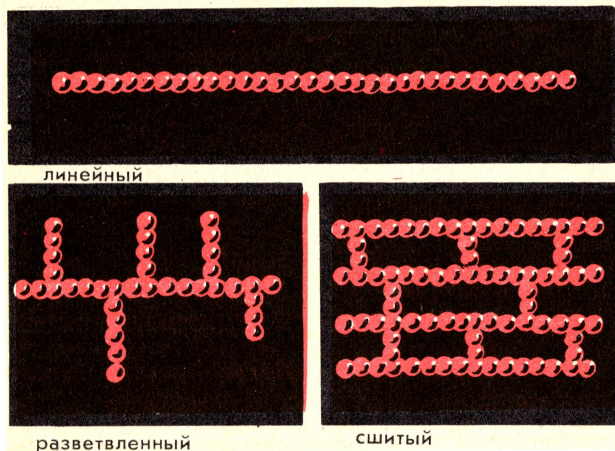


Рис. 32. Отношение макромолекулярных цепей каучука к растяжению. Слева — несшитый, справа — сшитый каучук (резина).

с другом две макромолекулярные цепи. Впервые подобное сшивание макромолекул каучука осуществил Гудьир в 1839 г. не осознавая значения своего открытия. В поисках средства «консервирования» каучука Гудьир засыпал на горячую плиту смесь латекса и серы. С боль-

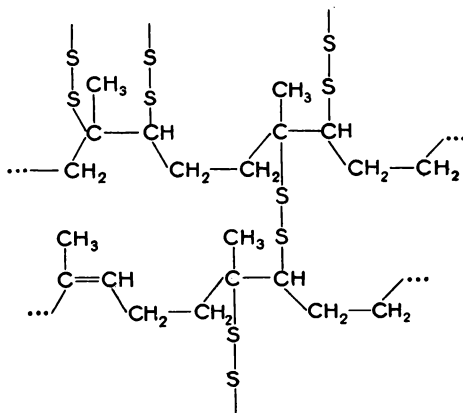
шим удивлением и радостью он установил, что образовавшееся при нагреве вещество после охлаждения показывает значительно лучшую эластичность, чем сырой натуральный каучук. Новое вещество не было больше липким, оно оставалось твердым при более высокой температуре и было стойким к химикатам, в которых растворялся каучук. Его можно было растягивать или скручивать — оно всегда возвращалось к своей первоначальной форме. Так как это вещество образовалось при нагревании, Гудьир назвал процесс его получения вулканизацией, по имени бога огня у римлян — Вулкана.

Рис. 33. Схемы линейного, разветвленного и сшитого полимеров.



При серной вулканизации каучука макромолекулярные цепи сшиваются друг с другом посредством дисульфидных мостиков, образующихся в результате присоединения серы по двойным связям каучука.

Таким путем возникает пространственная сетка:



Чем шире петли в этой сетке, тем легче растягивается резина. Вулканизация с 2% серы ведет к слабому сшиванию, образуется резина (рис. 33), а с 30% серы получается эбонит.

С образованием пространственной сетки связано существенное изменение свойств полимера. Так, например, теряется растворимость. Натуральный каучук растворим в бензоле, вулканизированный каучук, а также резина в бензоле

только лишь набухают. Это объясняется следующим образом: хотя цепи макромолекул окружаются молекулами растворителя, они не могут быть разделены на отдельные, свободно растворенные цепи; этому препятствуют теперь истинные химические связи в местах сшивки. По величине набухания и растяжения можно сделать обратное заключение о степени сшивки цепей макромолекул: чем больше набухание и выше растяжимость, тем меньше плотность сшивки.

При растяжении резины из стереорегулярного каучука повышается сопротивление деформации, которое обусловлено эффектом кристаллизации каучука. Это можно представить следующим образом. При вулканизации каучука сначала снижается степень упорядоченности или степень кристалличности каучука; места сшивки удерживают цепи или спирали на некотором расстоянии друг от друга, мешают их плотной упаковке. И лишь при растяжении резины большие участки цепей сближаются друг с другом и перемещаются в положение, в котором проявляются межмолекулярные взаимодействия.

Высокая эластичность каучука или резины характерна не только для полиизопрена, но и для его аналогов, а также их вулканизатов. Эластичность, подобную эластичности каучука, проявляют все аморфные высокополимеры выше их температуры стеклования T_g (см. ниже). Поэтому говорят о высокоэластичном или каучукоподобном состоянии полимеров. Именно способность существовать в высоко-

эластичном состоянии отличает полимеры от низкомолекулярных веществ.

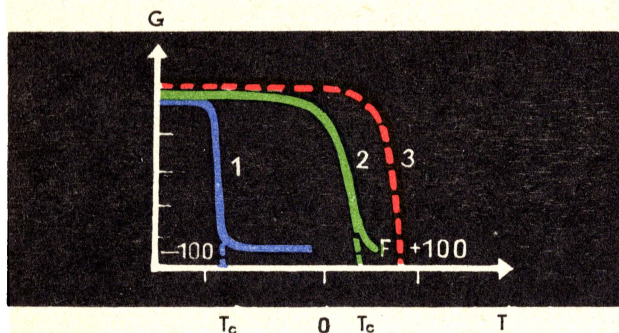
Низкомолекулярные вещества, например вода, встречаются в твердом, жидком и газообразном агрегатных состояниях. В твердом состоянии вода может быть кристаллической или аморфной. В обоих случаях она твердая. При нагревании она сразу переходит из твердого, упругого состояния в жидкое.

Иначе ведут себя при нагревании полимеры. При низких температурах они тверды, упруги — находятся в стеклообразном состоянии. Если их нагревать, то происходит переход из стеклообразного состояния в высокоэластичное — полимеры размягчаются, но не плавятся. Переход из высокоэластичного состояния в текучее (большей частью, вязкотекучее) они претерпевают много позднее — при более высокой температуре. Газообразное состояние у полимеров полностью отсутствует потому, что межмолекулярные силы и в расплаве еще очень велики и макромолекулы разлагаются еще до перехода в газовую фазу. Тот, кто попытается перегнать полимер, уподобится изобретателю вечного двигателя!

Область перехода из стеклообразного в высокоэластичное состояние обозначают как температуру стеклования T_c , которая для каждого полимера — характерная и важная величина. Переход из стеклообразного, твердого состояния в высокоэластичное связан с появлением подвижности сегментов макромолекулы, так называемым микроброуновским движением: сегменты смещаются и колеблются. Вместе

с тем изменяются и многие физические свойства полимера: показатель преломления, прочность и растяжимость, термический коэффициент удлинения, диэлектрические параметры. Сказанное наглядно можно представить графиком изменения динамического модуля кручения G (рис. 34). Наш рисунок показывает изменение G в зависимости от температуры T для несшитого аморфного полимера — термопласта (2) и для несшитого каучука (1). В кристаллических областях полимеров подвижность сегментов возникает лишь при более высоких температурах (пунктирная кривая 3), потому что подводимое тепло сначала должно ослабить участки с взаимосвязанными цепями (кристаллиты). В точке F возникает вязкотекучее состояние. Под влиянием деформирующей силы

Рис. 34. Изменение динамического модуля кручения G в зависимости от температуры T для различных полимеров. Важная для характеристики полимеров температура стеклования T_c соответствует наибольшему изменению модуля кручения.



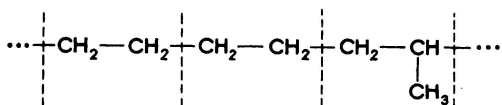
цепи сдвигаются друг относительно друга, вязкотекучая масса изменяет свою форму.

Отсюда следуют важные выводы для синтеза и применения полимеров как материалов различного назначения. Если полимер должен быть применен в его твердом, упругом (стеклообразном) состоянии, например как конструкционный материал с постоянными размерами (усиленная стекловолокном эпоксидная смола, твердая полиуретановая пена, изделия из полиформальдегида), тогда необходимо, чтобы температура стеклования полимера была возможно выше. В этом случае следует добиваться высокой кристалличности или высокой плотности «сшивки».

Но если полимер хотят применять в качестве эластомера, необходимо выбрать такой, чтобы он обладал возможно более низкой температурой стеклования, т. е. не закристаллизовывался бы в нерастянутом состоянии. Это позволяет удерживать полимер в высокоэластичном состоянии до низких температур (даже много ниже 0°C) и предотвращать «замораживание» подвижности сегментов, с которым связан переход в стеклообразное состояние (хрупкость полимера).

Интересное практическое использование этих теоретических представлений мы находим на примере каучуков, синтезированных на основе этилена и других алкенов. Как известно, полиэтилен представляет собой неэластичный кристаллический материал, который плавится и приобретает свойства каучука лишь при температуре около 130°C . Казалось бы,

полиэтилен, должен быть высокоэластичным материалом, так как его температура стеклования -90°C . Но высокая равномерность структуры полиэтилена благоприятствует межмолекулярному взаимодействию его цепей, поэтому он и существует в кристаллическом состоянии при обычных температурах. Чтобы превратить полиэтилен в высокоэластичный каучук, необходимо нарушить равномерность структуры его цепей. В цепи вводят небольшое число звеньев, нарушающих их правильность. Эти звенья удерживают цепи на некотором расстоянии друг от друга, препятствуют их сближению. Например, проводят сополимеризацию этилена с небольшим количеством пропилена; получаемый сополимер как стереоспецифичный продукт точно так же кристаллический и плавится при 170°C :

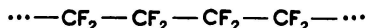


Сополимеризат, который содержит в цепи в среднем на каждые два звена этилена одно звено пропилена, ведет себя подобно каучуку. Чтобы облегчить вулканизацию, в сополимер вводят 2—3% бутадиена*. Вулканизат такого

* В СССР сополимер этилена и пропилена выпускается под названием СКЭП; тройные сополимеры этилена, пропилена и диенового углеводорода с небольшим количеством непредельных в боковой цепи звеньев обозначается как СКЭПТ. — *Прим. перев.*

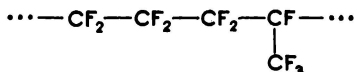
каучука, благодаря небольшому числу двойных связей, очень устойчив к деструкции при высоких температурах и в этом отношении превосходит другие, обычные каучуки.

Аналогичный эффект нарушения кристаллизации используют, чтобы получить устойчивый при высоких температурах фторкаучук. Политетрафторэтилен*



представляет собой твердый, кристаллический материал с очень высокой температурой плавления; но в аморфном состоянии он является каучуком, поскольку его температура стеклования ниже 0°С.

Путем сополимеризации тетрафторэтилена с гексафторпропиленом получают эластомер строения:



Его можно применять в области температур до 250—300 °С. Температура стеклования этого сополимера —30 °С, что ограничивает применение его при низких температурах.

* В СССР торговые названия — фторлон, фторопласт. — *Прим. перев.*

КЛЕТКА И БЕЛОК

Тело человека или стебель растения — каждый живой организм состоит из крохотных живых клеток. Каждая клетка (рис. 35), в свою очередь, образована из тела клетки и клеточного ядра. Ядро окружено цитоплазмой. Как клеточное ядро, так и цитоплазма содержат еще ряд включений, каждое из которых выполняет в жизни клетки определенную задачу. Клетка является наименьшей единицей жизни. Несмотря на различную биологическую функцию отдельных типов клеток и разнообразную их форму (у многоклеточных), все клетки имеют одинаковую структуру.

Деятельность клеток чрезвычайно сложна. Одна из их важнейших функций состоит в росте и размножении, основанных на синтезе белка.

Все белки построены по одному общему «плану строения». Его раскрыл еще в начале нашего столетия берлинский исследователь Э. Фишер, расщепив различные белки. Продуктами расщепления оказались простые низкомолекулярные органические соединения — аминокислоты. Аминокислоты содержат ами-

Эндоплазматическая сеть
с рибосомами

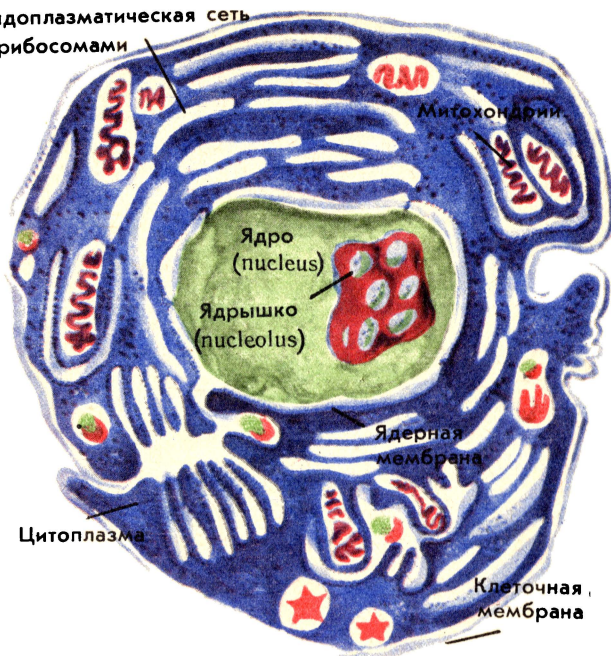
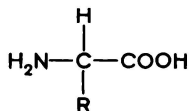


Рис. 35. Схема строения животной клетки.

ногруппу $-\text{NH}_2$ и кислотную (карбоксильную) группу $-\text{COOH}$. Их общая формула:



где R может быть H в случае простейшей аминокислоты — глицина, или, например, группа CH_3 в аланине, или CH_2SH в цистеине.

Как растворимый, так и нерастворимый белок, белок куриного яйца или мышечного волокна, слизи или хряща — все они при расщеплении дают аминокислоты. При изучении продуктов расщепления разнообразных белков выделено двадцать различных аминокислот. По-видимому, здесь мы находимся перед фундаментальным положением: сколько ни исследовано до настоящего времени белков, их образуют не более чем двадцать аминокислот. Весь живой мир построен только из двадцати аминокислот! В табл. 7 приведены названия этих аминокислот и сокращенные обозначения.

ТАБЛИЦА 7

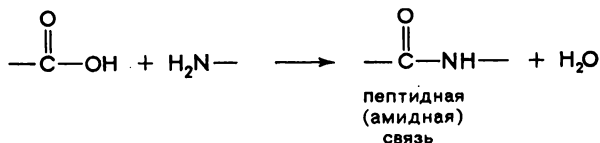
**Названия аминокислот и их русские*
и международные сокращенные обозначения**

Глицин	Гли	Gly	Лизин	Лиз	Lys
Аланин	Ала	Ala	Аргинин	Арг	Arg
Валин	Вал	Val	Аспарагин	Асп	Asp-NH ₂
Изолейцин	Иле	Ileu	Аспарагиновая кислота	Асп	Asp
Лейцин	Лей	Leu	Глутаминовая кислота	Глу	Glu
Серин	Сер	Ser	Глутамин	Глн	Glu-NH ₂
Треонин	Тре	Thre	Фенилаланин	Фен	Phe
Пролин	Про	Pro	Тирозин	Тир	Tyr
Цистеин	Цис	Cys	Триптофан	Три	Try
Метионин	Мет	Met	Гистидин	Гис	Hys

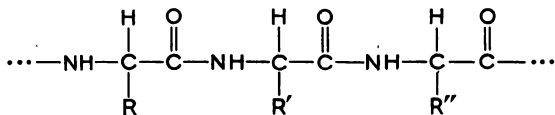
* Даны переводчиками.

На Земле не существует каких-либо форм жизни, которые не содержали бы белка. Поэтому Берцелиус назвал белок протеином, что значит «быть первым». Фридрих Энгельс отчеканил выражение: «Жизнь есть способ существования белковых тел». Это выражение справедливо и в настоящее время.

Аминокислоты входят в состав белков в виде полипептидов. Это название возникло потому, что постоянно повторяющейся связью в гигантских молекулах является пептидная связь. Она возникает, когда группа NH_2 одной молекулы аминокислоты реагирует (конденсируется) с COOH -группой другой молекулы с отщеплением воды:*



Полипептид (белок) может быть представлен следующей общей формулой:



*Представление о том, что аминокислоты в белках соединяются в результате взаимодействия их групп $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$ при помощи амидной группировки $-\text{CO}-\text{NH}-$, впоследствии названной пептидной связью, было высказано в 1888 г. А. Я. Данилевским. — *Прим. перев.*

При этом R, R' и R'' — или H или упомянутые выше группы, характерные для различных аминокислот.

Полипептидная цепь может содержать до сотни и более связанных друг с другом аминокислотных остатков. В настоящее время для ряда биологически важных белков уже известны число, вид и последовательность аминокислот, т. е. первичная структура этих белков.

Структура гормона поджелудочной железы (инсулина) была выяснена Сэнгером (Нобелевская премия 1958 г.). В настоящее время эта структура подтверждена путем синтеза инсулина из аминокислот (рис. 36). Инсулин представляет собой молекулярный агрегат, состоящий из отдельных молекул. Наименьшая молекула инсулина имеет молекулярную массу 6000. Несколько таких молекул объединяются частично через ионы Zn^{2+} в молекулярные агрегаты с массой 36 000 и 48 000. Молекула инсулина с молекулярной массой 6000 состоит из 51 аминокислотного остатка, которые распределены между двумя цепями (А и В), связанными друг с другом двумя мостиками —S—S—. Цепь А образована 21 аминокислотой, цепь В — 30 аминокислотами.

Миоглобин, белок мышц, связывающий кислород, состоит из одной единственной полипептидной цепи, которая образована из 153 аминокислотных остатков (рис. 37).

Для описания полного «плана строения» биологически активного белка недостаточно знать только его первичную структуру. Полипептидная цепь в зависимости от своей первич-

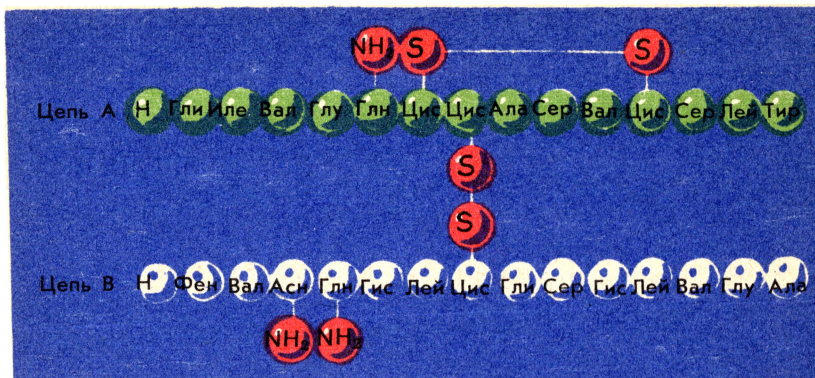
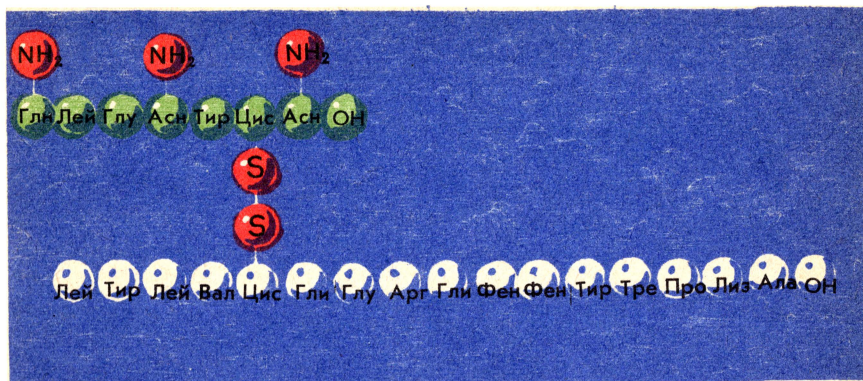


Рис. 36. Строение молекулы инсулина.
Схема показывает последовательность соединения различных аминокислот в полипептиде (первичная структура).

ной структуры в большинстве случаев принимает определенные пространственные расположения, которые называют вторичной, третичной и четвертичной структурами (рис. 38). Белки утрачивают свою биологическую активность (денатурируются), уже когда нарушаются структуры более высоких порядков.

Л. Полинг (лауреат Нобелевской премии по химии за 1954 г.)* в 1951 г. установил, что

* В 1977 г. Л. Полинг награжден АН СССР золотой медалью им. М. В. Ломоносова за выдающиеся достижения в области химии и биохимии. Л. Полинг — лауреат Международной Ленинской премии «За укрепление мира между народами» и Нобелевской премии мира. — *Прим. перев.*



полипептидная цепь у α -кератина, фибриллярного белка, имеет форму спирали (α -спираль). Эту α -спираль следует представлять, как винт с левой резьбой, у которого на один оборот приходится 3,6 остатка аминокислоты (см. рис. 31). Причиной закручивания полипептидной цепи в спираль является возникновение так называемых Н-связей (мостиковых водородных связей), которые образуются внутри полипептидной цепи между NH- и CO-группами.

Спиральная структура имеется у многих белков. Она может быть нарушена, например, под влиянием растворителей, которые сами образуют сильные водородные связи; тогда возникает неупорядоченный клубок (переход спираль — клубок).

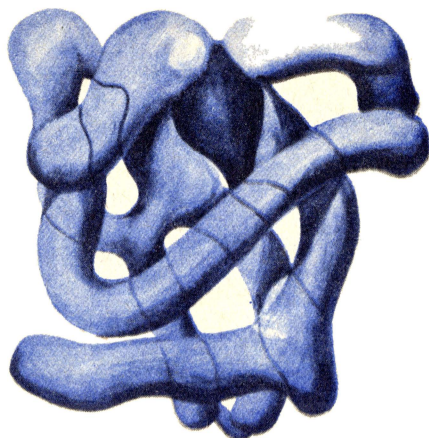


Рис. 37. Структура миоглобина.
Темно-синим показана группа гема.

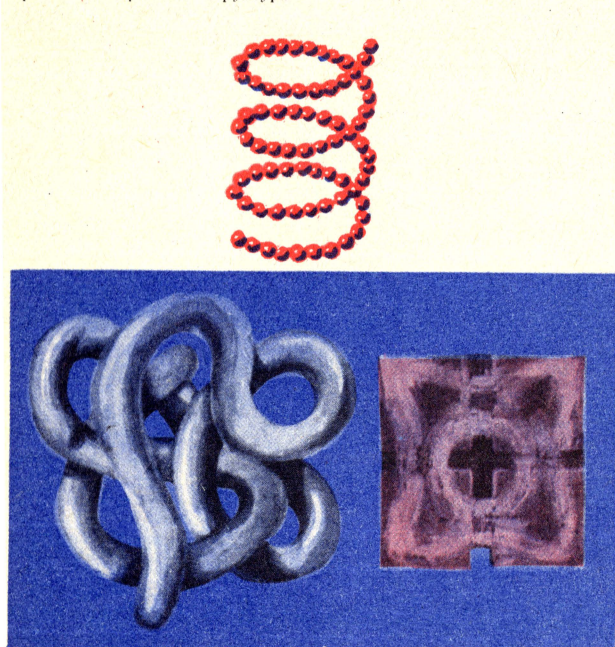
Водородная связь является особой формой химической связи; она слабее, чем С—С- или С—Н-связь (ковалентные связи). Возникает она, когда NH или OH сближаются с атомами, имеющими свободную электронную пару; например, при сближении >N-H и $\text{:}\ddot{\text{O}}=\text{C}<$ возникает мостиковая водородная связь $\text{>N-H} \leftarrow \ddot{\text{O}}=\text{C}<$ в которой Н связан с N и частично с О.

Полипептидная цепь миоглобина точно так же закручивается в α -спираль (вторичная

структура), которая затем приобретает вполне определенное пространственное расположение (третичная структура).

Особенно интересной структурой обладает биологически важный гемоглобин (HbA). Он построен из четырех полипептидных цепей,

Рис. 38. Схематическое изображение биологически активного белка. Вверху — спираль (вторичная структура); слева — третичная структура; справа — четвертичная структура.



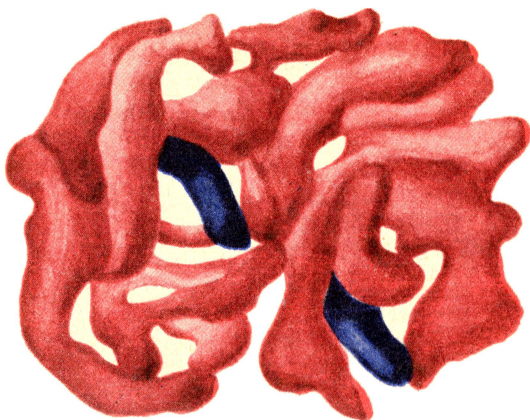


Рис. 39. Структура молекулы гемоглобина (пример четвертичной структуры).

Синим показаны группы гема, связывающие атомы кислорода.

с каждой из которых связана одна гем-группа*. Эти цепи попарно одинаковы (α -цепи и β -цепи)** (рис. 39).

Возрастные изменения людей прослеживаются по изменению структуры гемоглобина. У взрослых людей гемоглобин (HbA) имеет общую формулу $\alpha_2\beta_2$. В эмбриональной ста-

* Гем-группа, или гем, — окрашенный, содержащий железо, полигетероциклический компонент, имеющий решающее значение для связывания гемоглобином кислорода.

** α - и β -цепи гемоглобина состоят, соответственно, из 141 и 146 аминокислотных остатков. — *Прим. перев.*

дии находят гемоглобин с ε -цепью ($\text{HbE}_{1, \alpha_2\varepsilon_2}$). Перед рождением кровь человека содержит фетальный (зародышевый) гемоглобин (HbF) общей формулы $\alpha_2\gamma_2$, который после рождения замещается на HbA .

Патологической формой является гемоглобин так называемых серповидных клеток крови (HbS). Он труднее растворим, чем HbA и выкристаллизовывается (что приводит к изменению формы эритроцитов — серповидные клетки). Анализ последовательности аминокислот в этой форме гемоглобина показал, что лишь в β -цепи у него имеется одна-единственная «строительная ошибка» — в положении 6 вместо остатка глутаминовой кислоты (Глу) стоит остаток валина (Вал). Эта крохотная ошибка проявляется в форме наследственного заболевания* (см. стр. 160).

* Серповидноклеточная анемия, т. е. вызванная серповидной формой эритроцитов. — *Прим. перев.*

ДНК — ДВОЙНАЯ СПИРАЛЬ

«Мы хотим предложить структуру соли дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). Эта структура имеет новую форму, очень интересную в биологическом отношении». Так начали американец Джеймс Д. Уотсон и англичанин Фрэнсис Крик в марте 1953 г. свое замечательное сообщение в английском журнале *Nature* («Природа»). Оно явилось результатом полной драматизма двухлетней исследовательской работы в Кавендишской лаборатории Кембриджского университета*. Работа была очень сложной — подготовка препаратов, их рентгеноструктурный анализ, бесконечные расчеты, конструирование молекулярных моделей и сопоставление их с экспериментальными данными. В результате — все большее приближение к реальной структуре ДНК.

Директором Кавендишской лаборатории был знаменитый сэр Лоуренс Брэгг; в 1915 г. в возрасте 25 лет он был отмечен Нобелевской

* Об этом увлекательно рассказано в книге Джеймса Д. Уотсона «Двойная спираль» (М., Мир, 1969). — *Прим. перев.*

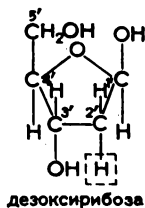
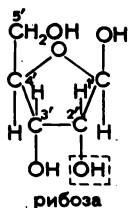
премией по физике за основополагающие работы по рентгеноструктурному анализу. Сэр Лоуренс мог гордиться тем, что его метод исследования привел к выяснению — к тому же, в его лаборатории — интереснейших и важнейших биохимических структур. Со времени публикации теории Дарвина о естественном отборе и развитии видов не было в биологии большего события. Это стало ясно уже при первом сообщении сотрудникам Кавендишской лаборатории, а немного позднее — всему миру специалистов.

Уотсон и Крик, а также Уилкинс, проводивший в Королевском колледже в Лондоне важные предварительные исследования, за их работу, открывающую новые пути, получили Нобелевскую премию в 1962 г.

В чем же состоит особое значение открытия структуры ДНК? Эта структура дает нам понимание важнейшего процесса жизни. Рост, размножение и развитие клеток, хотя и являются чрезвычайно сложными процессами, в конце концов, все же могут быть представлены как химические реакции. В полном смысле слова сенсационным явилось открытие того, что в структуре ДНК заложен «строительный план», который определяет, какие свойства родителей будут переданы потомству. Здесь, в особой структуре макромолекулы находится таинственный ключ наследственности (генетический код), который программирует возникающее новое существо — предопределяет, даровать ли ему синие или карие глаза, музыкальность, вспыльчивость или кротость.

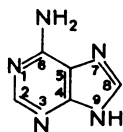
После того как впервые стала известна структура ДНК, интенсивная работа нескольких исследовательских групп в исключительно короткие сроки привела к раскрытию также и генетического кода. Теперь мы в основном знаем, как и в какой последовательности ДНК определяет построение белков. И эти закономерности универсальны, действие их проявляется во всей живой природе.

Подобно тому, как не может быть живых существ без белка, не может быть живой клетки без так называемых нуклеиновых кислот. Это название принадлежит Дж. Ф. Мишеру, который в 1869 г. выделил вещество такого рода из белых кровяных телец. Мишер полагал, что он нашел ядро клетки и назвал это вещество нуклеином (от латинского *nucleus* — ядро). Последующие исследования показали, что нуклеиновые кислоты — это макромолекулы, которые по своей сложности едва ли не превосходят белки. Но продуктами расщепления нуклеиновых кислот являются простые низкомолекулярные соединения — фосфорная кислота, сахар, содержащий пять атомов С (пентоза — рибоза или дезоксирибоза) и азотистые основания (пуриновые или пиримидиновые).

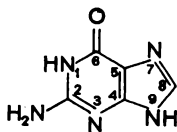


Оказалось, что существуют две большие группы нуклеиновых кислот. Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) находятся преимущественно в ядре, содержат в качестве сахара дезоксирибозу и в качестве оснований аденин (А), гуанин (Г), цитозин (Ц) и тимин (Т). Рибонуклеиновые кислоты (РНК) встречаются как в ядре, так и в цитоплазме; они содержат в качестве сахара рибозу и в качестве оснований — аденин, гуанин, цитозин и урацил (У).

Пуриновые основания

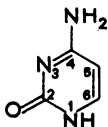


аденин (А)

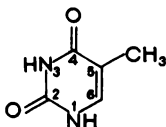


гуанин (Г)

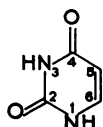
Пиримидиновые основания



цитозин (Ц)



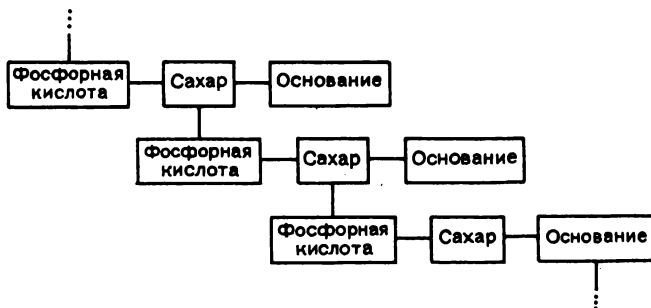
тимин (Т)



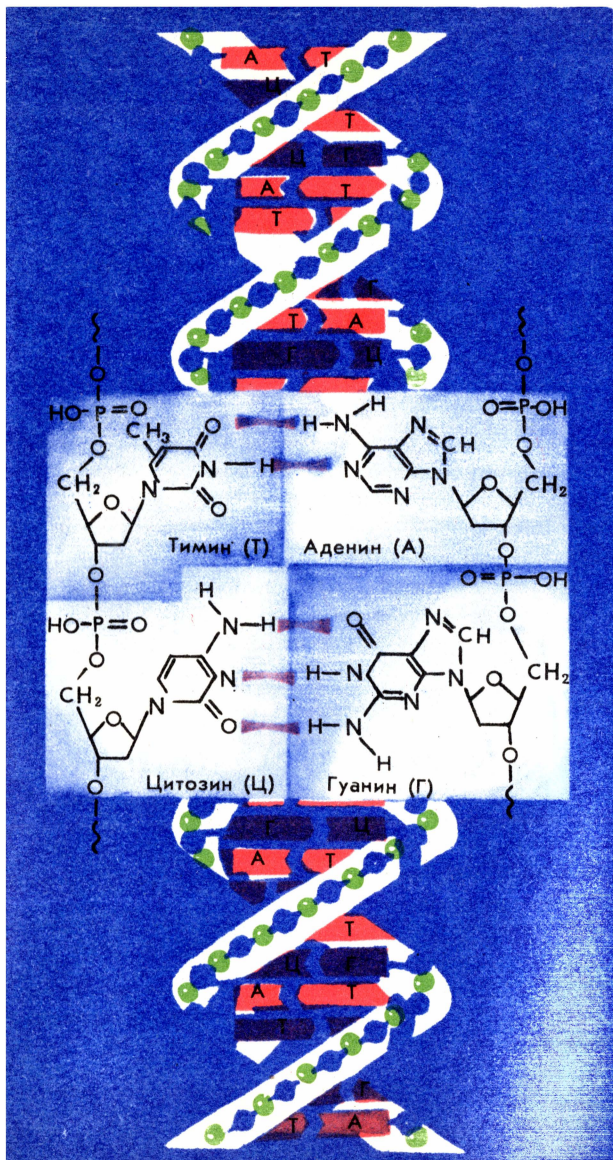
урацил (У)

(тимин находится в ДНК, урацил — в РНК).

Уже через несколько лет выяснилось, что молекулы нуклеиновых кислот построены по следующей схеме:



В начале своей работы в Кембридже Уотсон полагал, что ДНК образует спирали подобно α -кератину, спиральное строение которого (α -спираль) установил Полинг. Уотсону и Крику было бы так просто остановиться на этой модели, но они этого не сделали! Когда они закончили свое исследование ДНК, возникло новое представление — двойная спираль (рис. 40). Эту двойную спираль можно представить себе как винтовую лестницу, в которой каждая пара оснований образует одну ступень. Основания связываются друг с другом водородными мостиками. Поразительно то, что друг к другу подходят и удерживаются друг с



другом только пары вполне определенных оснований: тимин — аденин или цитозин — гуанин. Мостиковые водородные связи здесь — это созданный природой вполне определенный передаточный механизм, исключительно важный для процессов размножения. Последовательность оснований в одной цепи однозначно определяет их последовательность в другой, поскольку цитозину соответствует только гуанин, а аденину — только тимин (в рибонуклеиновой кислоте вместо тимина появляется урацил, который образует пару урацил — аденин).

Структура двойной спирали придает молекулам ДНК исключительную, уникальную в природе способность воспроизводить самих себя. Этот процесс называют идентичной репликацией*.

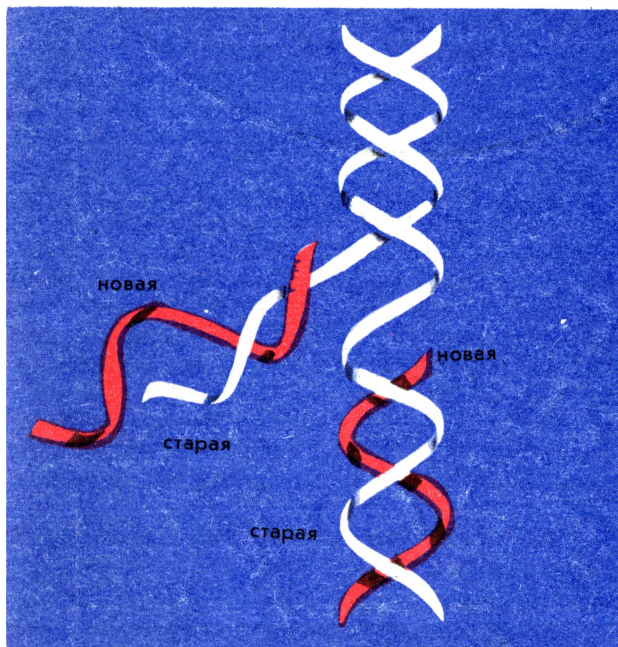
Перед делением материнской клетки на две дочерние конец двойной спирали ДНК под действием фермента раскрывается. К освободившимся концам каждой спирали пристраиваются нуклеотиды («строительные кирпичики» нуклеиновых кислот: фосфорная кислота — сахар — основание), находящиеся в свободном состоянии в клеточной жидкости. Они пристраиваются таким образом, что возникают две идентичные нуклеиновые кислоты. Обе дочерние двойные спирали состоят из новой и старой цепей (рис. 41).

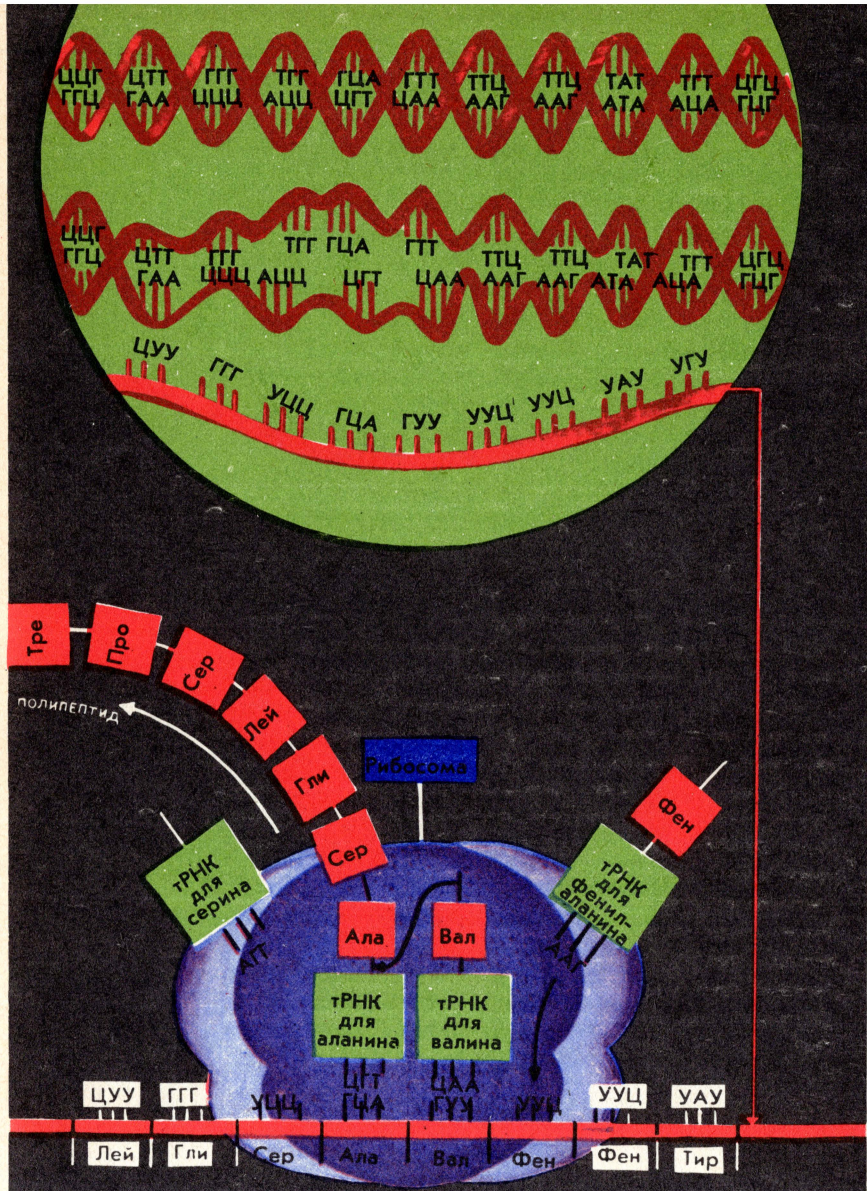
Перед нами раскрывается поразительный механизм биосинтеза белка — процесс реали-

* Т. е. получением точной копии — реплики. — *Прим. перев.*

зации записанного в ДНК генетического кода (рис. 42). Сначала в ядре клетки с активированного отрезка ДНК, который мы можем представить как раскрученную спираль, происходит как бы копирование негатива. При этом образуется информационная, или матричная, РНК — мРНК (или мессинджер РНК — от английского messenger — вестник, посредник). Название

Рис. 41. Схема репликации (редупликации) ДНК.





объясняется тем, что эта кислота переносит из ядра клетки к месту синтеза белка (в рибосомы) генетическую информацию; записанную в ней в виде последовательности оснований. На рибосомах, которые сами состоят наполовину из белка и наполовину из рибонуклеиновой кислоты, протекает синтез белка. Мы знаем, что для построения белков необходимы аминокислоты. Они переносятся в рибосомы на другой рибонуклеиновой кислоте — транспортной РНК (тРНК), причем для каждой аминокислоты предназначена своя тРНК.* На месте синтеза аминокислоты присоединяются к строящейся полипептидной цепи в той последовательности, как она записана в генетическом коде в виде последовательности оснований.

* Точнее, для 20 аминокислот существует 61 тРНК, так что одной аминокислоте может соответствовать несколько тРНК. Как будто бы природа позаботилась о дублерах.

Рис. 42. Схема синтеза белка в клетке.

В ядре клетки (зеленый фон) происходит раскручивание ядерной-ДНК под действием фермента. С одной цепи изготавливается копия — мРНК. Этот процесс называется транскрипцией.

мРНК переносится из ядра клетки в цитоплазму к рибосомам, где происходит синтез полипептида. При этом последовательность триплетов оснований мРНК переводится в последовательность аминокислот в полипептиде (трансляция).

Внизу схематически изображен момент, когда аминокислота «Ала» только что подсоединена к полипептидной цепи; за нею следует аминокислота «Вал». Слева показана удаляющаяся тРНК, которая уже обеспечила доставку аминокислоты «Сер» (она встроена в цепь перед «Ала»), справа соответствующая тРНК подводит аминокислоту «Фен».

Генетический код задан последовательностью трех оснований (триплетом). Например, информация, записанная в последовательности оснований мРНК, гласит:

АУГ-ЦЦА-ЦЦА-ЦГА-ААА-ГЦА-УЦА-ГУА-УАА

Это означает — построить полипептидную цепь с такой последовательностью аминокислот:

Мет-Про-Про-Арг-Лиз-Ала-Сер-Вал-конец

АУГ означает стартовый сигнал мРНК, т. е. приказание начать синтез полипептидной цепи; тРНК доставляет на место синтеза аминокислоту метионин (Мет). Затем триплет ЦЦА требует доставить и присоединить пролин (Про), потом триплет ЦГА — аргинин (Арг) и триплет ААА — лизин (Лиз)... Так, по заложенному в ДНК «строительному плану» растет полипептидная цепь до гигантской молекулы, которая сама, в зависимости от последовательности аминокислот (ее первичной структуры), сворачивается в клубок того или иного белка. Каждый белок отличается своим наиболее типичным состоянием и структурой (вторичной, третичной, четвертичной). На окончание построения полипептидной цепи указывает триплет УАА. О том же сигнализируют другие триплеты — УАГ и УГА.

Во всех этих реакциях, которые в конце концов приводят к синтезу белка, принимает участие целая армия ферментов. Биосинтез белка начинается с раскручивания двойной спирали ДНК и изготовления ее копии — негатива (образование мРНК — транскрипция*), затем следуют переносы мРНК из клеточного ядра в цитоплазму к рибосомам, активирование аминокислот и присоединение их к растущей полипептидной цепи в соответствии с кодом (перевод 4-буквенной записи оснований в 20-буквенную запись — трансляция). На каждой из этих стадий постоянно активен один белок — фермент, специфично действующий как катализатор. Именно действие одного фермента после раскручивания двойной спирали ДНК обеспечивает, что только одна из двух высвобождающихся цепей копируется в виде мРНК.

В табл. 8 (таблица кода) показаны триплеты оснований в мРНК, соответствующие всем аминокислотам, входящим в белки. Из таблицы следует, что во многих случаях одной и той же аминокислотой управляет несколько триплетов. Например, лизину соответствует как ААА, так и ААГ, а для треонина имеется четыре триплета (АЦА, АЦГ, АЦЦ и АЦУ).

В чем же более глубокий смысл этой взаимосвязи? Не скрывает ли здесь что-то природа? — Нет, за всем этим обнаруживается простое математическое соотношение.

* Т. е. переписывание генетической информации.
Прим. перев.

ТАБЛИЦА 8

Генетический код
(соотношение: триплет в РНК — аминокислота)

ААА	Лиз	ЦАА	Гли	ГАА	Глу	УАА	конец
ААГ		ЦАГ		ГАГ		УАГ	
ААЦ	Асп	ЦАЦ	Гис	ГАЦ	Асп	УАЦ	Тир
ААУ		ЦАУ		ГАУ		УАУ	
<hr/>							
АЦА	Тре	ЦЦА	Про	ГЦА	Ала	УЦА	Сер
АЦГ		ЦЦГ		ГЦГ		УЦГ	
АЦЦ		ЦЦЦ		ГЦЦ		УЦЦ	
АЦУ		ЦЦУ		ГЦУ		УЦУ	
<hr/>							
АГА	Арг	ЦГА	Арг	ГГА	Гли	УГА	конец
АГГ		ЦГГ		ГГГ		УГГ	Три
АГЦ	Сер	ЦГЦ		ГГЦ		УГЦ	Цис
АГУ		ЦГУ		ГГУ		УГУ	
<hr/>							
АУА	Иле	ЦУА	Лей	ГУА	Вал	УУА	Лей
АУГ	Мет	ЦУГ		ГУГ		УУГ	
АУЦ		ЦУЦ		ГУЦ		УУЦ	Фен
АУУ	Иле	ЦУУ		ГУУ		УУУ	

Число возможных сочетаний из четырех оснований по три составит $4^3 = 4 \cdot 4 \cdot 4 = 64$. Столько триплетов может получиться путем комбинирования четырех оснований. Им соответствуют 20 аминокислот. Вычтем из 64 триплетов 3 триплета (УАА, УАГ и УГА), определяющие окончание полипептидной цепи; тогда на 20 аминокислот остается 61 триплет. Триплеты распределяются между аминокислотами неравномерно. На некоторые аминокислоты приходится 2, на другие (например, Иле) — 3, аминокислотам Вал и Ала соответствуют 4, а Лей — даже 6 триплетов. В табл. 8 видим, что стартовой аминокислотой (Мет) управляет один-единственный триплет (АУГ).

С чем можно было бы сравнить действие генетического кода? Попробуем это сделать на следующем примере: полипептидную цепь представим в виде товарного поезда гигантской длины, а образование пептидной цепи сравним с составлением этого товарного поезда.

В центре управления (в клеточном ядре) заготовлен список, где указана последовательность вагонов (одноцепочечная ДНК). Теперь эта информация должна быть передана на сортировочную станцию (рибосомы в цитоплазме). Передачу осуществляет телетайп с особым устройством. Для работы телетайпа первоначальный список должен быть переписан в комплексный (дополнительный) список (мРНК). В процессе этой перезаписи (транскрипции) происходит преобразование Ц в Г, Г в Ц, Т в А. Телетайп имеет еще одну осо-

бенность: каждый раз, когда при превращении А должен появиться знак Т, телетайп пишет У. В нем потерян знак Т. Из-за этого в комплементарном списке, который в виде перфорированной ленты сходит с телетайпа, всегда вместо Т стоит У.

Первоначальный список (одноцепочечная ДНК)

ТАЦ ГАТ ЦЦЦ АГГ ЦГТ ЦАА ААГ ААГ АТА и т. д.

↓ транскрипция

Комплементарный список (мРНК)

АУГ ЦУА ГГГ УЦЦ ГЦА ГУУ УУЦ УУЦ УАУ и т. д.*

Теперь эта переданная по телетайпу информация переводится с помощью таблиц кода

* Такой механизм передачи генетической информации с ДНК на мРНК в виде непрерывной последовательности нуклеотидов справедлив лишь для низших организмов, характеризующихся отсутствием оформленного, дифференцированного клеточного ядра. У высших организмов, содержащих ядро, как недавно выяснено, этот механизм более сложен. Первоначальный «список» не является сплошным, а расчленен по цепи ДНК, т. е. кодирующие нуклеотиды в нем перемежаются с «пустыми», не кодирующими данный белок, нуклеотидными участками. Все это переписывается в комплементарный список «предшествующей» мРНК или про-мРНК. Затем при участии ферментов про-мРНК разрезается на отдельные отрезки, лишь часть которых сшивается в соответствующую мРНК. Возможно, такой — более сложный — путь существен для эволюционной изменчивости высших организмов. — *Прим. перев.*

(трансляция). Готовый перевод указывает составителю поезда, в какой последовательности должны быть сцеплены вагоны. За исключением электровоза, все они являются вагонами-контейнерами, которые обозначены надписями, например: Вал, Ала. Здесь на обширной территории для составления поездов имеется до двадцати различных типов контейнеров с подобными надписями. Тысячи вагонов ожидают перегона к формируемому поезду. Небольшой маневровый электровоз (тРНК) тащит отдельные вагоны-контейнеры на сортировочную горку.

Составитель теперь формирует поезд соответственно данному ему переводу. При этом получается такая последовательность вагонов (последовательность аминокислот):

Мет-Лей-Гли-Сер-Ала-Вал-Фен-Фен-Тир и т. д.

Мет — это электровоз. С него каждый раз начинается составление поездов. Составитель уже составил поистине гигантские поезда. Нередко сцепляют друг с другом 100—200 вагонов-контейнеров, иногда даже 5000—6000! При этом составитель поезда должен читать такие же длинные перфоленты. Окончание составления поезда указано ему в комплементарном списке последовательностью букв УАА, УАГ или УГА.

Возникает вопрос, не будут ли при этом не совсем простом процессе происходить ошибки и как они могут проявиться? Как отразятся на структуре образующегося полипептида?

Допустим, что в первоначальный список (ДНК) вкралась ошибка в правописании. Пусть в этом списке, состоящем из многих позиций, в одном-единственном месте вместо ЦТТ записано ЦАТ. Практически это означает, что только в одной-единственной точке было изменение, а именно замена Т на А (точечная мутация; от латинского *mutation* — изменение). Но это уже приводит к тяжким последствиям. В комплементарном списке (мРНК) теперь вместо ГАА появится ГУА. Эту информацию получит сортировочная станция, переведет ее и даст поручение подсоединить вагон-контейнер с пометкой Вал, который, скажем, заполнен мешками с сахаром. Но получатель на станции назначения ожидает поставки мешков с цементом, находящихся в вагоне-контейнере с пометкой Глу. Ясно, что такие ошибки могут причинить большой вред.

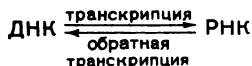
Аналогичные ошибки известны также медицине. Встраивание ложной аминокислоты при синтезе белка, вследствие врожденного дефекта, ведет к заболеванию, известному как серповидноклеточная анемия. В этом случае при синтезе белковой части гемоглобина — белка глобина, вместо глутаминовой кислоты (Глу) в положении 6 встраивается аминокислота валин (Вал). Вместо нормального гемоглобина (HbA) возникает аномальный гемоглобин (HbS):

	Гемоглобин	
	нормальный	аномальный
ДНК	ЦТТ	ЦАТ
мРНК	ГАА	ГУА
Аминокислота в положении 6	Глу	Вал
Гемоглобин	HbA	HbS

После открытия Уотсоном и Криком двойной спирали ДНК множество экспериментальных исследований подтвердили и расширили первоначальные представления. С помощью электронного микроскопа и более тонкой техники подготовки препарата удастся получить фотографию ДНК, на которой даже непосвященный может узнать двойную спираль ДНК.

Генетический код расшифрован, установлена его универсальность в живой природе и вместе с тем получено дальнейшее подтверждение материального единства мира.

Но в одном важном пункте должна быть сделана поправка к представлениям Крика, который одностороннюю информацию от ДНК в направлении к РНК принял за основное положение молекулярной биологии. Проведенные Спигельманом исследования показали, что транскрипция может также протекать в обратном направлении — от РНК к ДНК:



При этом оказывается возможной обратная связь. Обратимость делает понятной наблюдаемое в некоторых случаях влияние РНК-содержащих вирусов на образование ДНК в клетках пораженного вирусом организма*.

* В 1970 г. Темин и Балтимор (совместно с Дульбекко они получили Нобелевскую премию по физиологии и медицине за 1975 г.) в онкогенных, т. е. вызывающих рак, РНК-содержащих вирусах открыли фермент обратной транскрипции, названный академиком В. А. Энгельгардтом ревертазой. Предположение о возможности процесса, получившего впоследствии название обратной транскрипции, высказал в 1960 г. киевский генетик академик АН УССР С. М. Гершензон, изучавший вирусные заболевания тутового шелкопряда. Открытие обратной транскрипции ни в коей мере не поколебало принятого Криком «основного положения молекулярной биологии», а лишь дополнило и развило его. — *Прим. перев.*

ОТВЕТСТВЕННОСТЬ УЧЕНЫХ ВОЗРАСТАЕТ

Около ста лет классическое представление о молекулах как о наименьших «кирпичиках», из которых построено химическое вещество, служило руководящей идеей для «молекулярных архитекторов». Из природных веществ были выделены тысячи разнообразных «кирпичиков». Синтезированы сотни тысяч новых типов молекул, исследованы их свойства и действие. К настоящему времени зарегистрировано более четырех миллионов химических соединений. Среди них такие, которые нашли применение как горючее, моющие средства, пахучие вещества, ядохимикаты. Представления о макромолекулах насчитывают едва пятьдесят лет. Но они позволили создать множество технических полимеров — материалов для изготовления упаковочных пленок, пенопластов, автомобильных шин, кабельной изоляции или синтетических волокон и тканей. Пока трудно предвидеть последствия, которые даст познание структуры нуклеиновых кислот и их функции как вещества наследственности и носителя информации при биосинтезе белков.

Что мы можем ожидать от опытов, которые будут проведены в молекулярной биологии? Что принесет нам эта новая, пограничная между биохимией и биологией область науки, которая экспериментирует на границе с жизнью, рассматривая биологические явления как бы через «молекулярные очки»? А если однажды окажется возможным полностью, по определенному «плану строения», синтезировать вещество наследственности — ДНК — и создать у потомства вполне определенные свойства? Если можно будет даже синтезировать нечто вроде пресловутого «гомункулуса в реторте», но в современной и гораздо более скромной форме — например, в виде некой простой бактерии? И будет ли это простейшее искусственное живое существо, показывающее только важнейшие признаки жизни — обмен вещества и энергии, рост и размножение, — полезным или вредным для человека? Что предпримет при этом общество? Будет ли это «живое существо» особенно опасным возбудителем болезни или безвредной бактерией типа *Escherichia coli* — кишечной палочки, этого «домашнего животного» молекулярной биологии, которое поставляет необходимые для экспериментов ферменты и служит «пищей» для бурно размножающихся вирусов и бактериофагов?

Может быть, исследования в этой области позволят найти средства и пути, чтобы остановить бич человечества — рак, то уничтожающее жизнь появление раздраженных клеток, которое вызывает безудержное и беспощадное образование ДНК и белка?

Интенсивность и темпы исследований в области молекулярной биологии дают право на оптимистические прогнозы. Уже сегодня имеются некоторые данные, обещающие успех.

Вот, например, вирусы, эти полусущества, полухимические образования, которые размножаются паразитически за счет живых клеток. Их можно выделить и сохранить в кристаллической форме — примерно так же, как сахар или фенол. Но когда вирусы попадают в живую клетку, они ведут себя, как живые существа — размножаются. Особым видом вирусов являются бактериофаги (пожиратели бактерий), их кратко называют фагами. Они поражают только бактерии. Фаги состоят из нуклеиновой кислоты (ДНК или РНК) и белковой оболочки (рис. 43).

Поражающие кишечную палочку T_2 - и T_4 -фаги содержат удивительно длинную двойную спираль ДНК, которая в виде сжатой пружины помещена в головку фага, состоящую из белка. Двойная спираль ДНК состоит из 160 000 пар нуклеотидов и достигает поразительной длины — 50 мкм (то есть 0,05 мм). Кроме того, фаг обладает хвостовой частью, с помощью которой он прилипает к стенке бактериальной клетки. На месте прикрепления фага под действием фермента клеточная стенка растворяется и через образовавшееся отверстие ДНК «выстреливает» внутрь бактерии. Белковая оболочка фага остается вне бактериальной клетки. Теперь внутри бактериальной клетки фаговая ДНК действует как матрица для синтеза соответствующей ей мРНК, используя

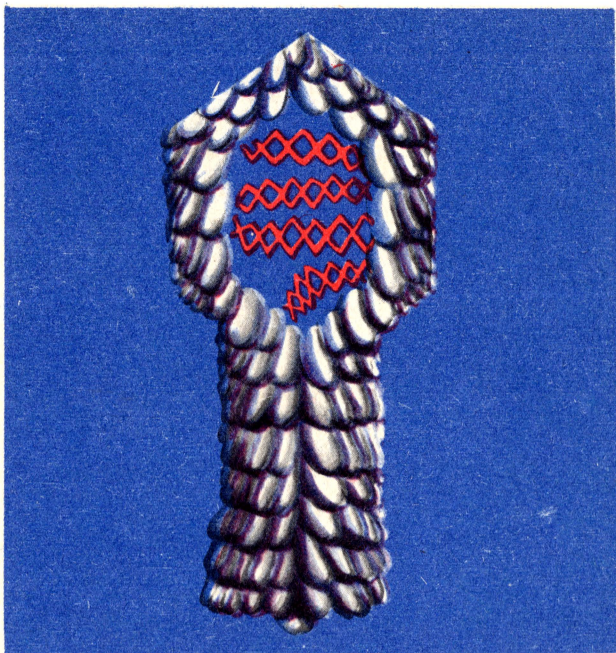


Рис. 43. Схема строения фага. Он состоит из головки (в ней ясно видна спираль ДНК) и хвоста, которые снаружи окружены белковой оболочкой.

и ферментативный аппарат, и строительный материал (фосфорная кислота — сахар — азотистое основание) бактериальной клетки. мРНК откладывается в рибосомах бактерий, и по ее программе в них синтезируются белки

фага. Через несколько минут после внесения в клетку инфекции в виде фаговой ДНК начинается образование белков оболочки фага, а еще примерно через 20 минут инфицированная бактериальная клетка лопается; при этом освобождается от 100 до 200 вновь образовавшихся частиц фага.

Имеются вирусы, содержащие вместо ДНК только РНК, которая выполняет двойную функцию — РНК является одновременно как носителем информации, так и матрицей для синтеза белка.

В опытах на животных удалось доказать обусловленное вирусами образование опухолей. Являются ли вирусы возможной причиной возникновения рака (лат. — *сапсер*) также и у людей, все еще спорно.

В последние годы развито несколько теорий, пытающихся объяснить возникновение рака на уровне ДНК — РНК — белок.* Например, по мутационной теории канцерогенное (вызывающее рак) раздражение должно вызвать изменение (мутацию) структуры ДНК на том месте, которое ответственно за регуляцию роста. Такая мутация должна тем самым снимать ограничения с размножения клеток.

* Согласно вирусо-генетической теории рака, разработанной к началу 60-х годов академиком АМН СССР Л. А. Зильбером, ускоренное размножение клеток вызывают онкогенные вирусы. Подобно тому как горящая спичка вызывает пожар, они перестраивают генетическую систему пораженных клеток. В отличие от вирусных заболеваний рак не инфекционен. — *Прим. перев.*

По другой теории (теория делеции, от английского deletion — стирание, вычеркивание), канцерогенное раздражение действует на рибосомы. В результате расщепления или блокирования особых веществ клетки устраняется их подавляющее действие на синтез ДНК. Происходит превращение специфичной ДНК клетки в неспецифичную ДНК опухоли.

Еще одна теория (теория дерепрессии) исходит из того что канцероген блокирует так называемый репрессор в клеточной РНК, который в нормальном состоянии препятствует неограниченному синтезу белка.*

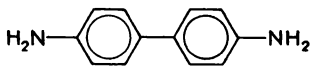
В соответствии с этими представлениями хемотерапия злокачественных опухолей, которая приобретает возрастающее значение наряду с хирургическим вмешательством и лучевой терапией, применяет так называемые антиметаболиты (вещества, которые подавляют синтез нуклеиновых кислот) или ингибиторы активности ДНК. Например, имеются вещества, которые ведут к обрыву цепи и сшиванию ДНК, в результате чего препятствуют редупликации (репликации) ДНК. Легко понять, что при хемотерапии заодно пострадают — в большей или меньшей степени — также нормальные клетки организма. Но в принципе это происхо-

* Репрессоры — особые белки, которые связываются с участками ДНК и выключают работу генов. Гены — участки ДНК, несущие информацию о синтезе того или иного белка. — *Прим. перев.*

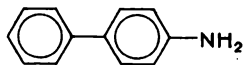
дит при любом медикаментозном лечении. Решающим является, в конце концов, — больше или меньше.

Причины образования опухолей весьма многообразны. Наряду с механическим раздражением или лучевым воздействием, наряду с паразитами, вирусами, факторами предрасположения, наследственности, рак могут вызывать также химические соединения. К настоящему времени известно около 700 канцерогенных соединений; некоторые из них были или являются до сих пор важными промежуточными продуктами химической промышленности. В отношении тех соединений, для которых канцерогенность достоверно установлена, выходит все больше и больше строгих ограничений по их производству и применению. В некоторых случаях даже запрещают их производство. Например, в СССР уже давно ограничивается промышленное производство и использование бензида. Органами здравоохранения США введены строгие ограничения в отношении четырнадцати канцерогенных соединений, в том числе бензида и некоторых его производных. Почему именно эти соединения проявляют столь выраженную канцерогенность, до сих пор еще точно не известно. Многие канцерогенные соединения сходны по химическому строению, что видно из приведенных ниже формул. Причина канцерогенного действия, возможно, состоит в блокаде некоего подавляющего рост клеток фермента (белка), непосредственный активный центр которого в его третичной или четвертичной структуре «застраи-

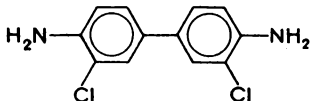
вается» молекулой канцерогенного соединения.*



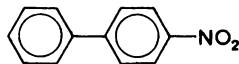
бензидин
(4,4'-диаминодифенил)



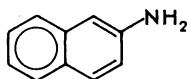
4-аминодифенил



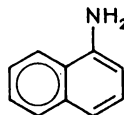
3,3'-дихлорбензидин



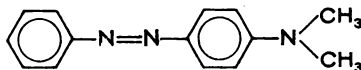
4-нитродифенил



β -нафтиламин



α -нафтиламин



4-диметиламиноазобензол

* Среди приведенных соединений наиболее сильный и опасный канцероген — β -нафтиламин. В СССР он снят с производства с 1951 г.; не применяются также 4-аминодифенил и 4-диметиламиноазобензол. Обладающий канцерогенным действием бензидин и его производные используются ограниченно при условии соблюдения мер предосторожности и автоматизации процессов. α -нафтиламин к группе опасных соединений не отнесен. — Прим. перев.

Познакомившись со свойствами макромолекул биополимеров, мы можем представить теперь все громадное значение для человечества исследований в этой области.

Сегодня ученые владеют методом анализа последовательности аминокислот в полипептидах (первичной структуры белка) и осуществляют такой анализ даже с помощью автоматического прибора. Все яснее становится картина пространственного контура белков, их структур высших порядков. Вопрос только во времени — и будут разработаны аналогичные методы анализа также и для нуклеиновых кислот. Тогда «архитекторы биомолекул» получают в руки точные «строительные планы» для синтеза белков и нуклеиновых кислот.

Стартовый выстрел для развития в этом направлении давно подан. Индийскому биохимику Хорана удалось выстроить последовательность из 77 пар нуклеотидов той цепи ДНК, на которой начинается синтез транспортной РНК, а именно тРНК^{Ала}_{дрожжи}. Речь идет о транспортной РНК из дрожжей, предназначенной для переноса аминокислоты — аланина на место синтеза полипептида в рибосоме цитоплазмы.

Корнбергу с сотрудниками в 1967 г. удалось получить вирус полусинтетическим методом. Это был фаг *φ* X 174, созданный с помощью ДНК-полимеразы — фермента, который ответствен за синтез новой ДНК-цепи при редупликации ДНК. Они извлекли 600 мг этого фермента из 90 кг бактерий кишечной палочки.

Известны многочисленные опыты, в которых были изменены наследственные признаки бактерий путем введения в них ДНК других бактерий или фагов. Если, например, в питательную среду, в которой находятся бескапсульные бактерии, добавить ДНК, выделенную из бактерий (пневмококков), образующих капсулу, то часть бескапсульных пневмококков приобретет свойства капсульных. После нескольких генераций из культивируемых далее трансформированных (преобразованных) бактерий можно выделить ДНК той их формы, которая образует капсулу, следовательно, трансформирующую ДНК.

В недалеком будущем, по-видимому, станут реальностью целенаправленные изменения в наследственном веществе также и у высших организмов, даже у человека. Это может послужить устранению врожденных дефектов обмена. Злоупотребления же изменениями наследственности могут привести к опасным последствиям.

Как видим, ответственность, связанная с познанием молекулярной структуры, очень высока, и каждый исследователь, каждый ученый и инженер должен использовать эти знания лишь на благо человеку. С устранением господства капитала с его ориентацией на получение максимальных прибылей эта ответственность ученых выражается в их участии в строительстве и организации такого нового общественного порядка, который образует прочную основу для реализации гуманной миссии Науки.

СОДЕРЖАНИЕ

От переводчиков	5
Мир, который мы познаем	7
В чем ценность нефти	11
Перегонка и крекинг — два важнейших процесса	15
Архитектура молекул	20
Бактерии различают изомеры	28
Изооктан и октановое число	38
Сита для молекул?	41
Репелленты и аттрактанты	49
Розеноксид и сиреневый спирт	58
Икра из ИНЭОС	72
«Мистраль»	78
Алмаз — графит	89
Индиго и пурпур	101
О цепях, сетках и спиральных	110
Клетка и белок	133
ДНК — двойная спираль	144
Ответственность ученых возрастает	163

Хайнц Раубах

ЗАГАДКИ МОЛЕКУЛ

Редактор В. А. Коц

Техн. редактор З. Е. Маркова

Корректор А. А. Борисенкова

Художник Л. А. Яценко

ИБ № 903

Сдано в наб. 3.03.79 г. Подп. в печ. 30.08.79 г. Формат бумаги 70×108 1/32.
Бум. офсетная № 2. Обыкновенная гарнитура. Офсетная печать. Усл.
печ. л. 7,7. Уч.-изд. л. 5,8. Тираж 150 000 экз. Зак. № 3937. Цена 50 коп.
Изд. № 1842.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение.
191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Ленинградская фабрика офсетной печати № 1 Союзполиграфпрома при
Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и
книжной торговли. 197101, Ленинград, П-101, ул. Мира, 3.

ИМЕЕТСЯ В ПРОДАЖЕ

Дмитриев И. С. Симметрия в мире молекул.
128 с. 1975. 17 к.

Увлекательное и загадочное явление симметрии всегда волновало людей. Теория симметрии уже не раз помогала проникнуть в тайны природы.

В книге рассказывается об использовании соображений симметрии в квантовой химии. Благодаря им можно, не прибегая к решению сложных уравнений, многое узнать об электронном строении и свойствах той или иной молекулы. Наряду с известными положениями автор касается также некоторых интересных результатов, полученных в последние годы. Брошюра отличается простотой изложения и по существу не требует от читателя никакой предварительной математической подготовки сверх программы средней школы.

Брошюра рассчитана на преподавателей, студентов и учащихся старших классов, интересующихся современной теорией химической связи и строения молекул.

Макашев Ю. А., Замяткина В. М. Соединения в квадратных скобках. 216 с. 1976. 30 к.

Комплексные соединения характерны для всей неорганической и органической химии. Они встречаются в газах, жидкостях и твердых телах, в организме животных и растений. Особая роль комплексов — в химической технологии.

В книге кратко изложена история возникновения наших знаний о комплексах и координации, «простых» и «сложных» соединениях, о валентности. Удивительные особенности комплексов, причины и условия их существования и многократного использования можно узнать, прочитав эту книгу, изобилующую иллюстрациями и примерами.

Книга предназначена для школьников, студентов, учителей и всех желающих расширить свои знания по химии.

Книги можно приобрести или заказать в местных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу. В случае отсутствия книг в магазинах заказ можно направлять по адресам: 198147, Ленинград, Московский пр., 54, отдел «Книга — почтой» магазина № 21 «Книги по химии» или 103050, Москва, ул. Медведева, 1, отдел «Книга — почтой» магазина № 8 «Техническая книга». Заказ будет выслан наложенным платежом.

50 коп.