

Ю. А. Москвичёв, В. Ш. Фельдблюм

ХИМИЯ В НАШЕЙ ЖИЗНИ

**(продукты органического синтеза
и их применение)**

**Ярославль
2007**

УДК 547
ББК 35.61
М 82

Москвичев Ю. А., Фельдблум В. Ш.

М 82 Химия в нашей жизни (продукты органического синтеза и их применение): Монография. – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2007. – 411 с.

ISBN 5-230-20697-7

В книге рассмотрены важнейшие продукты органического синтеза и их практическое применение. Описаны пластмассы, синтетические каучуки и резины, искусственные и синтетические волокна, а также и другие полимерные материалы. Рассмотрены поверхностно-активные вещества, синтетические душистые вещества, физиологически активные вещества и синтетические лекарственные средства, органические вещества сельскохозяйственного назначения, растворители и технические жидкости, ингибиторы коррозии металлов, флотационные реагенты, эмульгаторы и др.

Особое внимание уделено практически важным органическим соединениям серы, поскольку они нашли применение почти во всех областях жизни людей.

Книга является научной монографией многоцелевого назначения. В ней сочетаются особенности научной монографии, справочника и учебного пособия. В ней соединяются доступность и методичность изложения, использование новейших научных данных, научный анализ, обобщение и прогноз. Благодаря этому книга может быть полезна при разработке научно-технических программ и планов по наиболее перспективным для практики направлениям. Книга полезна в важном деле объединения усилий науки и образования с целью подготовки не только теоретически грамотных, но и практически подготовленных, творчески мыслящих специалистов, способных играть активную роль в возрождении и развитии конкурентоспособного отечественного производства. Соединение теории с практикой является характерной особенностью книги.

Книга рассчитана на широкий круг читателей — научных работников и специалистов, руководителей и работников промышленных предприятий, преподавателей, аспирантов и студентов высших учебных заведений химического профиля и технических университетов, а также на всех, кто хочет больше узнать о пользе химии, о химических продуктах, их ценных свойствах и практическом применении.

УДК 547
ББК 35.61

ISBN 5-230-20697-7

© Москвичев Ю.А, Фельдблум В.Ш., 2007

© Оформление. Ярославский государственный технический университет, 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
Глава 1. Полимеры и полимерные материалы.....	9
1.1. Пластические массы.....	15
1.2. Синтетический каучук и резина.....	28
1.3. Искусственные и синтетические волокна.....	33
1.4. Полиэлектrolиты. Ионообменники.....	37
1.5. Полимерные материалы в строительстве. Полимербетон.....	42
1.6. Нетканые материалы. Бумага и ее разновидности.....	46
1.7. Оптические и фотографические материалы.....	49
1.8. Органические полупроводники и синтетические металлы....	59
1.9. Другие полимерные материалы	64
Клеи.....	64
Герметики.....	65
Пленки и пленкообразователи.....	67
Бытовые клеи и родственные материалы.....	68
Смазки.....	72
Лаки и лакокрасочные материалы.....	73
Оптические отбеливатели.....	86
Кожа.....	87
Композиционные материалы.....	88
1.10. Реагенты для производства и улучшения свойств полимерных материалов	89
Инициаторы и ускорители вулканизации.....	89
Модификаторы.....	89
Антиоксиданты и стабилизаторы.....	90
Пластификаторы.....	91
Порообразователи.....	92
Дубители.....	94
Антирады.....	94
Антипирены.....	95
Антистатика.....	96
Текстильно-вспомогательные вещества.....	97
Глава 2. Поверхностно-активные вещества.....	99
2.1. Классификация, общие свойства и особенности ПАВ.....	99
2.2. Новые тенденции в производстве ПАВ.....	101
2.3. Синтетические моющие средства и бытовая химия.....	103
2.4. Бытовые мыла и шампуни.....	120
2.5. Чистящие средства.....	130

2.6. Полироли.....	132
2.7. Кондиционеры, бытовые отбеливатели, антинакипины и антистатика.....	133
Глава 3. Синтетические душистые вещества.....	137
3.1. Общие сведения о душистых веществах.....	137
3.2. Связь между химическим строением и запахом.....	139
3.3. Методы синтеза душистых веществ.....	147
3.4. Некоторые современные парфюмерно-косметические сред- ства.....	152
Глава 4. Физиологически активные вещества и синтетиче- ские лекарственные средства.....	168
4.1. Общие сведения о физиологически активных веществах и лекарственных средствах.....	170
4.2. Физиологически активные вещества и лекарственные сред- ства — органические соединения серы.....	182
4.3. Фармакологические группы сераорганических лекарствен- ных средств.....	202
Противомикробные и противовирусные средства.....	202
Противоопухолевые средства.....	209
Сердечно-сосудистые средства.....	212
Анальгезирующие, жаропонижающие и противовоспали- тельные средства.....	215
Противокашлевые и противорвотные средства.....	216
Средства для наркоза, снотворные и психотропные средства.....	218
Диуретические средства.....	224
Антигистаминные средства.....	225
Противодиабетические средства.....	227
Антитиреоидные средства.....	230
Средства против других заболеваний.....	231
Лекарственные средства комбинированного действия.....	234
Глава 5. Органические вещества сельскохозяйственного назначения.....	238
5.1. Органические удобрения.....	238
5.2. Органические пестициды.....	240
Бактерициды.....	241
Гербициды.....	242
Инсектициды.....	244
Фунгициды.....	249
Акарициды.....	250

Зооциды.....	256
Репелленты.....	258
5.3. Дефолианты, десиканты и регуляторы роста растений.....	259
Глава 6. Органические растворители и технические жидкости...	266
6.1. Органические растворители.....	266
6.2. Технические жидкости.....	267
6.3. Гидравлические жидкости и смазочные масла.....	292
6.4. Присадки к смазочным маслам и топливам.....	294
6.5. Автокосметика.....	298
Глава 7. Другие области применения органических веществ...	300
7.1. Ингибиторы коррозии металлов.....	300
7.2. Флотация и флотационные реагенты.....	301
7.3. Эмульсионная полимеризация и эмульгаторы.....	304
7.4. Межфазный катализ и катализаторы фазового переноса.....	306
7.5. Комплексообразователи: экстрагенты и аналитические реагенты.....	307
7.6. Химические источники тока и органические электролиты...	314
7.7. Взрывчатые вещества и пиротехнические составы.....	318
7.8. Отравляющие вещества и их уничтожение.....	324
Глава 8. Продукты органического синтеза в нанохимии и нанотехнологии.....	331
8.1. Методы получения и исследования наночастиц.....	332
8.2. Виды наночастиц.....	332
Органические макроциклы.....	333
Катенаны и родственные структуры.....	335
Дендримеры.....	337
Фуллерены и другие наночастицы.....	340
Ансамбли.....	342
8.3. Применение нанотехнологий.....	345
Новые материалы.....	346
Биология и медицина.....	347
Охрана окружающей среды.....	349
Наночастицы в катализе.....	349
Новые источники электрического тока.....	351
Наноразмерные приборы и устройства.....	353
Наноэлектроника и молекулярные компьютеры.....	355
8.4. Нанохимия и нанотехнология в Интернете.....	357
Библиографический список.....	362
Предметный указатель.....	389

ВВЕДЕНИЕ

Производство продуктов органического синтеза является одной из важнейших отраслей современной промышленности. В мире ежегодно производятся сотни миллионов тонн продуктов основного (тяжелого) органического синтеза. Это — углеводороды (этилен, пропилен, бутилены, бутадиен, бензол, толуол, ксилолы, стирол и др.), галогенопроизводные (метилхлорид, метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод, этилхлорид, дихлорэтан, винилхлорид, хлорбензол и др.), спирты, фенолы, альдегиды и кетоны, простые и сложные эфиры, нитрилы и амины, сульфокислоты и т.д. Всё это многообразие подробно описано в обширной литературе, например, в фундаментальной отечественной книге Николая Николаевича Лебедева «Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза», выдержавшей несколько изданий.

Кроме того, в мире производится множество разнообразных продуктов тонкого органического синтеза (красителей, лекарственных препаратов, душистых веществ, пестицидов, кинофотоматериалов, химических реактивов и др.). А вообще органической химии известно уже несколько миллионов органических веществ, имеющих то или иное практическое значение. Количество книг, патентов, журнальных статей и иных информационных материалов не поддается подсчету. Поэтому целостной картины практического значения продуктов органического синтеза не получается. Но нужна ли такая целостная картина? Книга, предлагаемая читателям, отвечает на этот вопрос положительно и пытается в какой-то мере восполнить этот пробел.

Любой, кто приступает к изучению химии и технологии органического синтеза, как, впрочем, и иной научной дисциплины, прежде всего задается естественным вопросом: зачем всё это нужно? От ответа на этот вопрос зависит интерес к изучению предмета, а следовательно и качество подготовки будущего молодого специалиста. В наш прагматичный век именно практический аспект часто приобретает первостепенное значение. Отсюда одна из задач книги — образовательная. Молодой человек должен проникнуться убеждением, что химия, химическая технология, продукты этой технологии — жизненно важные вещи, необходимые сегодня каждому. Продукты химического и, главным

образом, органического синтеза сопровождают современного человека каждый день, в любом месте, на протяжении всей жизни.

Далее, в книге делается попытка не просто перечислить области применения органических продуктов, а показать существующие здесь тенденции и закономерности. Главная из них — связь между химическим строением и потребительскими свойствами продукта. В ряде случаев удается достаточно четко проследить эту связь. Следовательно, открывается возможность целенаправленного синтеза продуктов с заданным комплексом ценных свойств. В этом аспекте настоящая книга является научной монографией, которая призвана оказать помощь в планировании научно-исследовательских и опытно-технологических работ для организации производства наиболее важных видов химической продукции на ближайшую и более отдаленную перспективу.

Более того, на повестке дня сегодня повышение рыночной привлекательности, конкурентоспособности новых процессов и продуктов. За последние годы на российском рынке появилось много новых интересных химических товаров. Сведения о них разбросаны по бесчисленным рекламным проспектам и сайтам Интернета. Они никак не анализируются и не систематизируются, какая-либо обобщающая информация фактически отсутствует. В этом аспекте предлагаемая читателям книга может оказаться весьма полезной, поскольку содержит немало обобщающих сведений справочного характера.

Таким образом, предпринята попытка впервые подготовить и издать научную монографию многоцелевого назначения в такой, казалось бы, сугубо специальной области, как органический синтез. Думается, такие книги сейчас особенно актуальны. По мнению многих работодателей, выпускники технических вузов страдают не столько недостаточной теоретической подготовкой, сколько незнанием практических аспектов своей специальности, узостью прагматического мышления, неумением применять теоретические знания в конкретной практической работе. Возможно, эта книга в какой-то степени поможет решению данной проблемы. В книге показаны важнейшие области применения химических продуктов и даны многочисленные ссылки на первоисточники, с помощью которых можно расширить и углубить представления о конкретных задачах.

Еще один аспект книги состоит в том, что она показывает вклад отечественной науки в решение важных практических проблем, их текущее состояние и перспективы, основные тенденции научно-технического прогресса по каждой конкретной проблеме. Неразрывное единство теории и практики является основным лейтмотивом книги. Она прямо направлена на преодоление разобщенности науки и образования, на их конструктивную интеграцию. В частности, книга может быть положена в основу нового, современного курса лекций о продуктах органического синтеза и их применении для технических университетов и химико-технологических вузов.

Разумеется, книга стала возможной только в результате большой, многолетней работы ярославской школы химиков и технологов в науке и образовании. В течение десятилетий разрабатывались способы синтеза новых химических продуктов, выявлялись области их практического использования, создавались и внедрялись в практику новые процессы и продукты. На этой базе велось обучение студентов и осуществлялась подготовка высококвалифицированных научных кадров. В частности, на кафедре химической технологии органических веществ Ярославского государственного технического университета (ЯГТУ) более тридцати лет ведутся широкие и систематические исследования по синтезу, технологии и применению органических соединений серы. Результаты этих работ показали необычайно широкие возможности практического использования сераорганических соединений. Эти возможности столь велики, что они охватывают, в сущности, все области жизни и практической деятельности людей. Поэтому практически важным сераорганическим соединениям в книге уделено особое внимание. Немалую роль в накоплении нашего научно-технологического и педагогического опыта сыграло многолетнее творческое сотрудничество ЯГТУ и ОАО «Ярсинтез» (бывший НИИМСК).

Приносим сердечную признательность и благодарность за многолетнее сотрудничество нашим коллегам и сотрудникам в ЯГТУ и ОАО «Ярсинтез». Считаю также своим долгом выразить благодарность директору МУП «Универсальный торговый центр «Ярославль» Галине Григорьевне Виноградовой и работникам отдела товаров бытовой химии за предоставленную возможность ознакомления с современным ассортиментом товаров и полезные консультации.

Глава 1

ПОЛИМЕРЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Термин *полимеры* происходит от греческого *polymeres* — состоящий из многих частей. Молекула полимера (макромолекула) образуется в процессе *полимеризации* путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи. Образующиеся полимерные молекулы состоят из большого числа мономерных звеньев и имеют большую молекулярную массу — от нескольких тысяч до миллионов. Поэтому такие соединения называют высокомолекулярными. При этом различают гомополимеры, получаемые полимеризацией одного мономера, и сополимеры, получаемые совместной полимеризацией (сополимеризацией) двух-трех мономеров.

По механизму процесса различают следующие виды полимеризации: *радикальная*, в которой активным центром является свободный радикал; *ионная*, когда активным центром является ион; *координационная*, когда активным центром является комплексное соединение. Ионная полимеризация, в свою очередь, подразделяется на катионную, анионную координационно-ионную. Особым и очень важным видом координационной полимеризации является *стереоспецифическая* полимеризация, при которой образуются полимеры с упорядоченной пространственной структурой макромолекул.

К полимерам относятся пластические массы (пластмассы), синтетические волокна, каучуки и др. Они играют большую роль в современной технике, в быту, во всей повседневной жизни людей (табл. 1). К высокомолекулярным соединениям относятся и многочисленные продукты поликонденсации.

На основе полимеров часто изготавливают более сложные *полимерные материалы*. Они также весьма широко используются, наряду с металлами и неорганическими материалами. Среди полимерных материалов — пластмассы, каучуки и резины, лакокрасочные материалы, клеи, герметики, волокна, пленки, искусственная кожа, бумага и многие другие. К полимерным материалам относятся и композиционные материалы (композиты).

Таблица 1. Некоторые высокомолекулярные соединения

Название полимера и формула	Название и формула исходного мономера	Условия синтеза полимера	Область применения полимера
1	2	3	4
Карбоцепные полимеры			
Полиэтилен $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	Этилен $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	Радикальная полимеризация при высоком давлении (при 125 °С) или ионная полимеризация при небольшом давлении в присутствии катализаторов	Пленки, трубы, обмоточный материал, оболочки кабелей, шланги, емкости для агрессивных жидкостей, предметы широкого потребления
Полипропилен $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Пропилен $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$	Полимеризация в растворе в присутствии катализаторов	Упаковочные пленки, посуда, электроизоляционные покрытия, трубы, большие емкости, детали для холодильников, диодные приемники. Силиконовые волокна

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Полибутадиен (1,4-цис-) $\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$	Бутадиен-1,3 (дивинил) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	Радикальная полимеризация в присутствии пероксидных инициаторов (ROOH, ROOR)	Автомобильные резиновые шины, резиновая обувь, различные резиновые изделия
Полиизопрен (1,4-цис-) $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$	Изопрен $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$	Стереоспецифическая полимеризация в растворе в присутствии пероксидных инициаторов	Технические резиновые изделия (шины для автомобилей и самолетов и т.д.)
Полистирол $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	Стирол (винилбензол) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$	Радикальная полимеризация в растворе или эмульсионным методом в присутствии пероксидных инициаторов	Электроизоляционные материалы, пенопласты, емкости для агрессивных жидкостей. Сплавы с полимером с бутадиеном
Поливинилхлорид (ПХВ) $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	Хлористый винил (винилхлорид) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$	Эмульсионная или суспензионная полимеризация в присутствии пероксидных инициаторов	Листовые и пленочные материалы, покрытия, кабельная изоляция, электролитическая аппаратура

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Полихлоропрен (1,4-цис-) $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$	Хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3) $\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$	Полимеризация в присутствии пероксидных инициаторов	Бензостойкие шланги, транспортные ленты, ремни, электроизоляция для кабелей
Поливиниловый спирт $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	Винилацетат $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OCOCH}_3$	Кислотный или щелочной гидролиз поливинилацетата	Эмульгатор водных эмульсий в пищевой, фармацевтической промышленности. Для производства гибких, устойчивых к действию масел и бензина
Поливинилацетат $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	Винилацетат $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OCOCH}_3$	Радикальная полимеризация при нагревании в присутствии пероксидных инициаторов	Для покрытия дерматок, ткани, бумаги (мелованная бумага, обои). Для изготовления водоземлюсис

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Полиакрилонитрил (ПАН) $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$	Акрилонитрил $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$	Эмульсионная радикальная полимеризация при нагревании в присутствии пероксидных инициаторов	Для изготовления локна “нитрон”. Делается в шерсти для изготовления одежды, искусственного меха
Фенолформальдегидные полимеры $\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \right]_n$	Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ Формальдегид CH_2O	Поликонденсация при нагревании в присутствии кислот или оснований	Электроаппаратура, бытовые приборы, химическая аппаратура, строительство, изготовление лаков, прессы, порошков, клея
Гетероцепные полимеры			
Полиформальдегид $\left[\text{CH}_2 - \text{O} \right]_n$	Формальдегид CH_2O	Полимеризация абсолютно сухого формальдегида в	Детали приборов, низов, лаки для

Окончание таблицы 1

1	2	3	4
Поли-ε-капроамид (полиамид-6; капрон) $\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO} \right]_n$	Капролактam $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \end{array} \text{CO}$	Полимеризация в при- сутствии воды (актива- тор)	Волокно “капро” (для изготовлен обычных и корд тканей)
Полигексаметиленадипамид (анид; полиамид-6,6) $\text{H} \left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO} \right]_n \text{OH}$	Адипиновая кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ Гексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	Поликонденсация с использованием кис- лых и дегидратирую- щих катализаторов	Волокна для изд ширпотреба и д кордной ткани. Л стмассы для тех ских изделий
Полиоргансилоксаны $\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n$	Силандиолы $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Поликонденсация при нагревании	Каучук для изго ния электроизол онных материал уплотняющих пр док и т.п.

Полимерные материалы бывают природные и химические (искусственные или синтетические).

Последние десятилетия характеризуются развитием химии и технологии серосодержащих полимерных материалов. Они обладают ценными свойствами: термической и химической стойкостью, улучшенной перерабатываемостью, радиационной устойчивостью, негорючестью, хорошими диэлектрическими свойствами и т.д. Их применяют в машиностроении, электротехнике, радиоэлектронике, авиационной промышленности, автомобилестроении, бытовой технике. Из них изготавливают корпуса электроприборов и фотокамер, переключатели, детали телевизоров и электронно-вычислительных машин, медицинское оборудование, кухонную посуду. Они необходимы для оснастки самолетов, ракет и космических аппаратов, для изоляции электроприборов и кабелей, для упаковки пищевых продуктов. Достижения в химии серосодержащих полимерных материалов рассмотрены в обзоре [1]. Заметный вклад в эту область внесли и разработки, выполненные в ЯГТУ. Более 30 лет назад были синтезированы исходные мономеры для получения полиариленсульфимидов и некоторых других серосодержащих полимерных материалов [2-4]. В дальнейшем наибольшее внимание уделялось синтезу серосодержащих мономеров для термостойких поликонденсационных полимерных материалов. Были получены серосодержащие полинафтоиленбензимидазолы [5], макроциклические фениленсульфиды [6], новые полисульфидсульфоны [7] и полиаминоссульфоны [8], новые серосодержащие сетчатые полимеры [9], полимерные сорбенты [10] и др. В Институте элементоорганических соединений АН СССР был разработан способ получения технически важных полиариленсульфидов [11].

1.1. Пластические массы

Пластические массы (пластмассы, пластики) — это полимерные материалы, которые превращают в готовые изделия путем формования в пластическом (вязкотекучем) состоянии. Для улучшения свойств и снижения стоимости к полимеру обычно

добавляют различные наполнители: углерод (углепластики), металл (металлопластики), асбест (асбопластики), стекло (стеклопластики), органические наполнители (органопластики) и др. В зависимости от типа и формы наполнителя выделяют в отдельные группы армированные пластики и композиционные материалы. Содержание наполнителя колеблется от 30 до 80 %. Если наполнителем является газ или пористый материал, то такие пластмассы называются пенопластами. С целью модификации полезных свойств в состав пластмасс вводят различные добавки — пластификаторы, антиоксиданты, красители, светостабилизаторы, антипирены, антистатик и т.п. По типу мономера наиболее распространенными пластмассами являются полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, фторопласты. В меньших масштабах (но не для менее важных целей) используют поликарбонаты, полиамиды, полиуретаны и др. (табл. 2).

Важная роль среди пластмасс принадлежит полиариленсульфидам, полиариленсульфонам и родственным полимерным материалам [12].

Впервые они были получены в 1965 г. в США фирмой “Union Carbide Co.” под торговой маркой “Udel” и имели интервал рабочих температур от -100 до $+150$ °C. Исследования и разработки в этой области были начаты и в нашей стране [13]. Первый полимер представлял собой продукт поликонденсации 4,4'-дихлордифенилсульфона и дифенилолпропана:

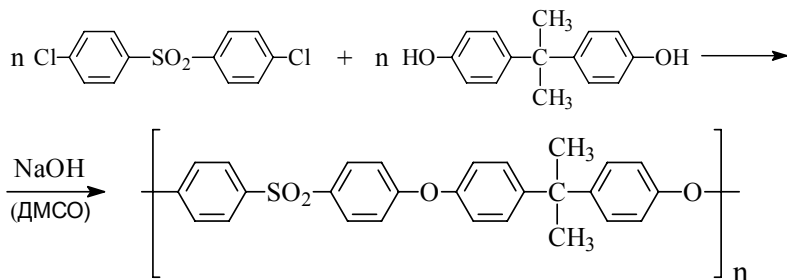


Таблица 2. Некоторые отечественные пластмассы (термопласты и реактопласты)

Полиме- ры	Свойства	Изделия	Способы обработ- ки и переработки	Примечан
1	2	3	4	5
Термопласты				
Поли- этилен (ПЭ)	ПЭ высокого давления (низкой плотности): Т размягчения = 105-110 °С, Т хрупкости = -70 °С, удлиняется при разрыве на 150-600 %. ПЭ низкого давления (высокой плотности): Т плавления = 120-129 °С, Т хрупкости = -60 °С, удлиняется при разрыве на 200-900 %. При комнатной температуре ПЭ нерастворим в органических растворителях, устойчив к действию кислот, включая и плавиковую, ще-	Тазы, ведра, хлебницы, мусоросборники, корзины для бумаг, канистры, крышки для банок, вешалки, шланги поливочные, прищепки для белья, бутылки, фляги для туристов, мыльницы, щетки туалетные, футляры для чертежей,	Литье под давлением, экструзия; детали из ПЭ прочно свариваются при 250 °С горячим воздухом, горячим металлическим предметом	Технологическ добавки к ПЭ ны, фенолы, п вращающиеся ление полимер переработке (а сиданты), са оксид цинка, ляющие фото ние

1	2	3	4	5
Полипропилен (ПП)	Т плавления = 160-170 °С, Т хрупкости = -10 °С, удлиняется при разрыве на 200-700 %. При продолжительном воздействии бензина и бензола набухает, а при 100 °С растворяется в ароматических углеводородах, бензоле, толуоле	Тазы, вешалки, ведра, корзины, гребни, расчески, мыльницы, фляги, бутылки, флаконы, абажуры, детали машин	Литье под давлением, экструзия, вакуумформование	Флаконы, бутылки стерилизуются в щелочной воде без деформации. Изделие из ПП для эксплуатации при температуре ниже -5 °С, а также длительное время хранения органических растворителей. Поверхностные слои из ПП блестящие, в отличие от ПЭ
Поливинилхлорид (ПВХ)	Непластифицированный ПВХ размягчается при 65-70 °С, при 140 °С разлагается с выделением HCl. Температура хрупкости зависит от пластификатора: минус 15 °С с	Винипласт — листовая изоляционная материал, кабельный пластикат, линолеум, каналы	Вальцевание, горячее прессование, сварка токами высокой частоты	Технологические добавки: стеараты, свинца, пластификаторы, красящие вещества, наполнители, антистатик, антиокислители, антипирены, антигели, антиударные агенты, антифриз, антикоррозийные агенты, антибактериальные агенты, антигрибковые агенты, антиплесневые агенты, антигели, антиударные агенты, антифриз, антикоррозийные агенты, антибактериальные агенты, антигрибковые агенты, антиплесневые агенты

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
Полистирол	При 80-85 °С размягчается, при 150 °С переходит в высокоэластическое состояние. Растворим в ароматических углеводородах, алифатических кетонах, эфирах, нерастворим в спиртах, насыщенных углеводородах, растительных маслах. Стоек к кислотам и щелочам, набухает в ледяной уксусной кислоте. Хрупок, прозрачен, горит коптящим пламенем	Лабораторная посуда, бытовая под хрусталь, люстры, фотокассеты, оптические детали, ведра, лейки, вешалки, подставки для яиц, сиденья для унитазов, раковины, детские ванночки, умывальники, хозяйственные шкафчики, аптечки, облицовочные плитки, светильники, туалетные приборы, расчески, шкатулки, приборы для бритья	Литье под давлением, экструзия, механическая обработка (резка, сверление)	Нельзя использовать посуду из полистирола для приготовления горячих продуктов — остатки ст. полимера я. Нельзя мыть из полистирола ганическими рителями: водой с мо средствами
Ударопрочные полистиролы: полистирол + 10-15 % синтетического каучука	Прочнее полистирола, менее хрупок, однако химическая стойкость ниже	Тара, облицовочные материалы, фотопринадлежности, корпуса авторучек. Из полимеров МС и АБС — спидометры, стрелки, шка-		

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
Политетрафторэтилен (тефлон, фторопласт-4)	Т размягчения = 327 °С, Т разложения = 415 °С. Детали из тефлона могут работать при 250 °С и выше. По химической стойкости превосходят все известные материалы. Мягко, коэффициент трения мал	Узлы трения в радиотехнике и холодильной промышленности. В быту — антиадгезионные покрытия на сковородках, кастрюлях, утюгах, лыжах	Спекание. Механическая обработка — резка, сверление	
Полиметилметакрилат (оргстекло, плексиглас)	Т размягчения = 100 °С. Выше 200 °С деполимеризуется. Растворяется в собственном мономере и других сложных эфирах, ароматических углеводородах, кетонах. Нерастворим в воде, спиртах алифатических углеводоро-	Остекление самолетов, часовые и оптические стекла, зубные протезы, пломбы, медицинские приборы, галантерея, ювелир-	Вакуумное пневматическое формование, горячее штампование. Механическая обработка — сверление, строгание, распиливание,	Технологические добавки — модификаторы: фосфорной и щавелевой кислот

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
Этролы (ацетил- целлюлоз- ные, аце- тобути- ратцеллю- лозные)	Т размягчения = 100-110 °С, Т разложения = 230 °С. Стойки к действию растительных и мине- ральных масел. Не горят, мало электризуются, светостойки	Штурвалы, при- борные щитки в автомобилях, ко- раблях, самолетах, ручки, оправы для очков, радиодета- ли, телефонная аппаратура, пуго- вицы	Литье под давле- нием, прессование. Экструзия, горячее штампование. По- лируются, склеи- ваются	Технологичес- добавки — пл- фикаторы, эф- фталевой и фо- ной кислот, ст- лизаторы, кра- ли, наполните- Легко окраши- ся, имитирую- новую кость, м- мунтр, бронзу
Полиформальдегид (полиок- симети- лен)	Т размягчения = 150 °С, Т плавления = 175-180 °С. Ста- билизированный полиформаль- дегид выдерживает до 250 °С. Стоек к алифатическим, арома-	Перспективный конструкционный материал для мно- гих бытовых при- боров, небьющей- ся посуды, авто-	Литье под давле- нием, экструзия	Изделия эксп- ровать до 120 Технологичес- добавки — ан- сиданты, пред-

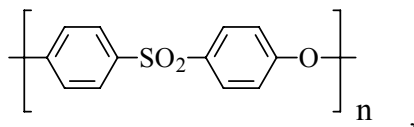
Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
Поликар- бонаты (дифлон, лексен, магра- лон)	Т размягчения > 150 °С, некоторые виды > 300 °С. Стойки к воде, разбав- ленным кислотам и щелочам, окисли- телям, алифатическим углеводородам, жирам и минеральным маслам. В спиртах и ацетоне набухают, в хлор- бензоле и дихлорэтано растворяются, в крепких щелочах разрушаются. Хо- рошие механические и диэлектриче- ские свойства, высокая стойкость к старению даже в кипящей воде. Начи- нают гореть при высоких температу- рах и сами гасятся. Прозрачны	Важнейший перспек- тивный полимер для товаров народного потребления: корпуса радиоаппаратуры, футляры для инстру- ментов, шестерни, болты, гайки, детали машин, трубы, краны, насосы, тара для пере- возки пищевых про- дуктов, посуда для горячей пищи	Все виды пла- стической де- формации — литье под дав- лением	
Реактопласты				
Фено- пласт (на основе	Трудногорючи, выдерживают без из- менений длительное воздействие 125 °С. При 250 °С и выше обугливаются.	Электротехнические изделия (выключатели, розетки), корпуса элек-	Горячее прес- сование. Ме- ханическая	Изделия из ф- стов окраше коричневый

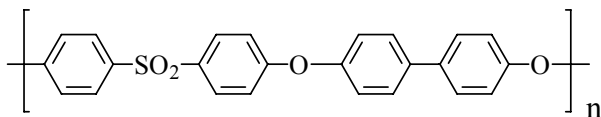
Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5
Амино-пласты (на основе аминоформальдегидных, меламиноформальдегидных, мочевиноформальдегидных)	Бесцветный светостойкий материал. Большая твердость, высокая теплоустойкость и механическая прочность. Устойчивы к действию воды, слабых кислот и щелочей, нефтепродуктов и растворителей. Относительно устойчивы к действию плесневых грибов, так как формальдегид является фунгицидом. Разрушаются сильными кислотами и щелочами. Не горят, но при 200 °С и выше разрушаются, обугливаются, выделяя аммиак, амины, формальдегид и др. Хорошо окрашиваются. Хорошие диэлектрики	Посуда, галантерейные изделия, колпачки и абажуры для ламп, кнопки, корпуса штепселей и выключателей, детали радиотелевизионной и телефонной аппаратуры. Слоистые пластмассы на основе бумаги, ткани, древесной шпонки, идут на отделку мебели, особенно кухонной	Горячее прессование. Механическая обработка — сверление, резка, склеивание клеями для пластмасс	Изделия из ам-пластов яркоокрашены. Наполнители — сульфитная целлюлоза, хлопковая мука, древесная мука, асбест. Литить нельзя использовать для горючих

Позднее были получены полисульфонсульфиды, для производства которых вместо бисфенолов используются бистиофенолы [13], а также были выпущены более термостойкие марки полимеров с рабочими температурами до 260 °С. Это — полиэфирсульфоны

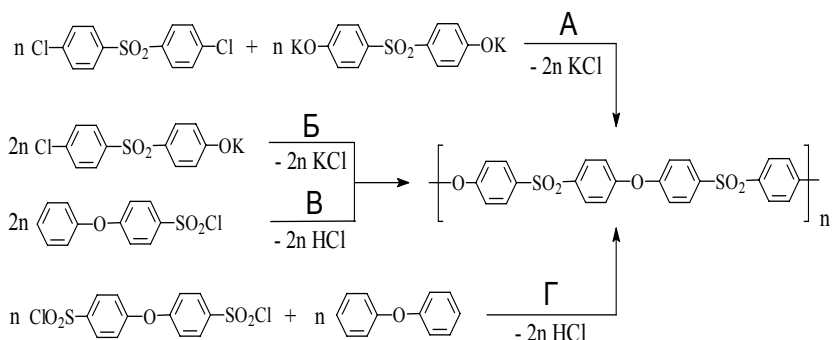


запатентованные фирмой “ICI Ltd” (Англия) и полимеры, содержащие в цепи дополнительно дифенильные фрагменты, так называемые “полифениленэфирсульфоны”



Последние выпущены фирмой “Minnesota Mining Manufacturing” под торговой маркой “Астрел”. Они представляют собой твердые, прозрачные, термостойкие полимеры желтого или коричневого цветов. Обладают такими ценными свойствами, как устойчивость к радиоактивному излучению и химическим воздействиям. На них не действуют щелочи, разбавленные кислоты, алифатические углеводороды, топлива, минеральные масла. К полярным растворителям эти полимеры менее устойчивы: ограниченно набухают в эфирах, карбоновых кислотах, альдегидах, кетонах. Важными для практики свойствами полисульфонов являются механическая прочность и «самозатухаемость». Получены также полисульфоны оптического назначения.

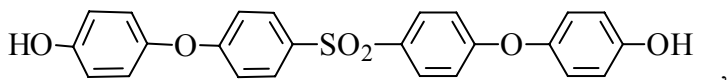
В настоящее время существует ряд методов синтеза полисульфонов. Выбор метода зависит от структуры целевого полимера, направления его использования и в значительной мере определяется доступностью и стоимостью исходного сырья. В частности, для получения полиэфирсульфона могут быть использованы следующие методы:



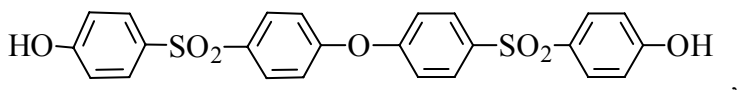
Методы А и Б основаны на реакции ароматического нуклеофильного замещения путем поликонденсации 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-дигидроксидифенилсульфона (реакция А) или гомополиконденсации 4-гидрокси-4'-хлордифенилсульфона (реакция Б). Процесс поликонденсации обычно ведут при температурах 150-200 °С в среде диметилсульфоксида или N-метилпирролидона. Смесь после окончания реакции разбавляют хлорбензолом, отделяют хлорид металла фильтрованием или центрифугированием, отмывают растворитель водой, осаждают полимер из хлорбензола в виде порошка, с последующим гранулированием. При этом в полимер вводят необходимые добавки для улучшения его свойств. Переработку полисульфонов в готовые изделия осуществляют методами литья при 300-380 °С, экструзии или прессования. Полисульфоны применяют как конструкционные материалы в производстве изделий, работающих в экстремальных условиях: при температурах от -100 до +200 °С, механических нагрузках, в агрессивных средах. Кроме того, из них изготавливают пленки различного назначения [14].

В Советском Союзе исследования и разработки по синтезу мономеров и серосодержащих полимеров на их основе начались в начале 60-х. В совместном изобретении Ярославского политехнического института (ныне Ярославский государственный технический университет) и Института элементоорганических соединений АН СССР (Москва) был предложен способ получе-

ния 4,4'-дитиолдифенилсульфона. Он является мономером для синтеза полиариленсульфидсульфонов [15]. Путем последующего окисления они могут быть переработаны в высокотермостойкие и хемотабильные полиариленсульфоны. Не менее интересен пара,пара'-бис-4-(оксифенокси)-дифенилсульфон [16]



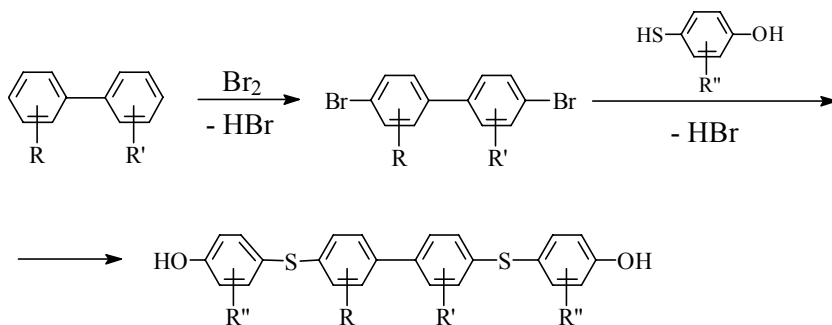
а также пара,пара'-бис-4-(оксифенилсульфонил)-дифенилоксид [17]



которые могут быть использованы для поликонденсации с получением термостойких полисульфонов, полиуретанов, поликарбонатов и т.д.

Были разработаны промышленные методы синтеза основного мономера для полисульфонов — 4,4'-дихлордифенилсульфона и организовано его производство [16, 336-338]. Предложены эффективные методы синтеза ряды других, в том числе новых, мономеров, позволяющие варьировать свойства полисульфонов (термостабильность, огнестойкость и др.). К таким мономерам относятся ароматические дисульфохлориды [339-341], моносульфохлориды [342, 343], дитиофенолы [15, 344, 345], бисфенолы [16, 346-348], многоядерные аналоги 4,4'-дихлордифенилсульфона [18, 349], а также большое количество других мономеров с различными функциональными группами. Это позволило получить разнообразные типы полимеров с фрагментами полисульфоновых цепей [19, 20, 350-363].

За последние 10-15 лет получены новые интересные результаты в рассматриваемой области, преимущественно в США. В частности, синтезированы 4,4'-бис-(4-оксифенилтио)-дифенилы из замещенных дифенилов и меркаптофенолов по схеме [21]



(где R, R' и R'' — одинаковые или разные заместители).

Эти новые мономеры послужили основой для производства различных серосодержащих полимеров: поликарбонатов, полиуретанов, полиэфиров и полисульфонов. Американской фирмой «Боинг» разработан способ получения серосодержащих олигоэфиров и на их основе – технология производства композиционных материалов для аэрокосмической техники [22]. Фирма «Дюпон» (США) запатентовала способ получения полисульфонов взаимодействием ароматических соединений (нафталина, метилнафталина, метоксинафталина, дибензилового эфира, дифенилкарбоната, дифенила, стильбена) с серной кислотой, серным ангидридом или их смесью в присутствии активатора - ангидрида карбоновой кислоты при 30-200 °С. Получаемые полимеры перерабатывают формованием [23]. В другом патенте той же фирмы описаны полифениленсульфидные композиции для изготовления оболочки проводов или кабелей [24]. Германская фирма «Бадише Анилин унд Сода Фабрик» (БАСФ) создала термопластичные композиции на основе полиариленаэфирсульфонов с улучшенной стабильностью расплава [25]. Эти материалы применяются для формования деталей бытовых приборов, изделий медицины, техники, корпусов автомобилей, деталей электроники, волокон, пенопластов и др. Ещё одно изобретение этой фирмы – способ получения вспененных плит из термостойких полисульфонов или полиэфирсульфонов [26]. К разработкам в этой перспективной области подключились фирмы Нидерландов и Франции. Нидерландская фирма «Фоккер Спе-

шил Продактс» изготавливает профильные элементы для крыльев самолётов из формованного и армированного стекловолокном полиэтиленсульфида. Применение такого материала даёт снижение веса по сравнению с алюминием на 20 % [27]. Французский Комиссариат по атомной энергии запатентовал применение полиариленов и полиариленсульфонов для изготовления мембран и топливных элементов с этими мембранами [28]. Разработки и исследования по серосодержащим полимерным материалам ведутся также в Англии, Италии, Японии, Китае и других странах.

1.2. Синтетический каучук и резина

Полимеры и полимерные материалы, обладающие высокой эластичностью (способностью сильно растягиваться и сжиматься с восстановлением первоначальной формы после снятия нагрузки), называются эластомерами [29]. Типичные *эластомеры* – это различные *каучуки* и *резины*.

Природный (натуральный) каучук (НК) представляет собой стереорегулярный полимер изопрена, 1,4-цис-полиизопрен. Его получают коагуляцией латекса («млечного сока»), содержащегося в коре гевеи, произрастающей в Южной Америке и Юго-восточной Азии. Натуральный каучук – это каучук общего назначения. Он в огромных количествах применяется в производстве шин, резинотехнических изделий (транспортных лент, приводных ремней, прокладок, амортизаторов, рукавов, коврик, шлангов и др.), электроизоляции, эбонитов, клеев, также множества других резиновых изделий бытового, медицинского, спортивного и другого назначения. Мировое производство НК в настоящее время составляет около 5 миллионов тонн в год. Он производится в Малайзии, Бразилии, Индонезии, Таиланде, Индии, Китае и других странах. В России гевея не произрастает, и НК не производится. Он и изделия из него завозятся в Россию из-за рубежа.

Основную массу эластомеров составляют синтетические каучуки (СК), способные к переработке в резину методом *вулканизации*. По мономерам, используемым для их получения, син-

тетические каучуки подразделяются на изопреновые, бутадиеновые, бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные, хлоропреновые и др. По характерной группе атомов в макромолекуле СК подразделяются на углеводородные, уретановые, полисульфидные, кремнийорганические и др. По областям применения СК разделяют на каучуки общего и специального назначения. Существует классификация СК и по другим признакам. Например, по консистенции и форме СК подразделяют на твердые, жидкие и порошкообразные. Имеются и водные дисперсии синтетических каучуков - синтетические латексы. По признаку рабочих (эксплуатационных) характеристик существует особая группа синтетических каучуков – термоэластопласты.

Основным методом получения СК является полимеризация или сополимеризация соответствующих мономеров. Полисульфидные, уретановые и некоторые другие СК получают методом поликонденсации. Наиболее распространенные мономеры и сомономеры для синтетических каучуков – бутадиен, изопрен, стирол, альфа-метилстирол, хлоропрен, изобутилен, этилен, пропилен, акрилонитрил. Крупное промышленное производство синтетического каучука – «натрийбутадиенового» (СКБ) – впервые осуществлено в Советском Союзе, в городе Ярославле в 1932 году по методу академика Сергея Васильевича Лебедева. В настоящее время в мире производится более 12 миллионов тонн в год различных видов СК. Производство СК существует в 30 странах мира. По производству СК СССР занимал первое место в мире [30].

Резина – это эластичный материал, получаемый путем вулканизации каучука. В процессе вулканизации происходит «сшивание» полимерных цепей каучука с помощью вулканизирующего реагента в структуру, имеющую поперечные химические связи. Такая структура способна к растяжению при сохранении прочности. Вулканизации подвергают резиновые смеси (композиции), содержащие до 60 % по массе каучука и 40 % (и более) других компонентов: вулканизирующих агентов и ускорителей вулканизации, наполнителей, пластификаторов, противостарителей, красителей, порообразователей, антипиренов, душистых веществ и т.д. Среди этих компонентов много и серосодержащих соединений. Резиновую смесь после приготовления на-

правляют на изготовление полуфабрикатов, сборку изделий и вулканизацию. При этом используется высокая пластичность резиновых смесей, благодаря которой им придают форму будущего изделия и закрепляют ее в результате вулканизации. По своему практическому назначению резины бывают общего назначения, тепло- и морозостойкие, масло- и бензостойкие, устойчивые к действию химических агрессивных сред, огнестойкие, радиационностойкие, пищевого и медицинского назначения, пористые и губчатые, цветные и прозрачные и т.д.

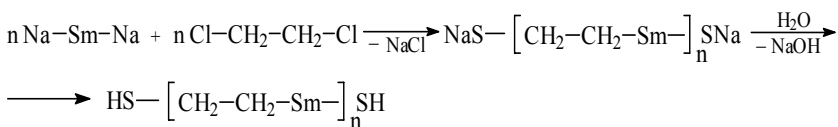
Резина является одним из важнейших материалов современной техники. Ее используют в быту, медицине, спорте и т.д. Ассортимент резинотехнических изделий (РТИ) насчитывает десятки тысяч наименований. Среди них шины, транспортные ленты, приводные ремни, шланги, прокладки, амортизаторы, коврики, сальники, манжеты, обувь, плащи, покрытия. Мировое производство всевозможных РТИ – около 20 миллионов тонн ежегодно [31].

В Ярославском политехническом институте (ныне ЯГТУ) были разработаны новые для того времени резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильного [32], бутадиен-стирольного [33], полиизопренового [34] и полибутадиенового [35] каучуков. Было изучено применение 3,3-дихлор-4,4-димеркаптодифенил-сульфона в качестве модификатора резин на основе полиизопренового каучука СКИ-3 и бутадиен-нитрильных каучуков [36], исследована топология механохимических реакций диеновых эластомеров с аренсульфохлоридами [37], предложен и изучен новый мономер для ароматических полисульфонсульфидов [38].

Германская фирма «Байер» путем взаимодействия ароматического минерального масла с серой, каучуком и другими ингредиентами получила резиновую смесь с температурой стеклования до минус 65 °С, из которой получают вулканизаты с высокой прочностью и эластичностью [39]. Изобретение японской фирмы «Шин-Етсу Кемикал Ко.» касается получения силиконовой резины для изготовления пресс-форм [40]. Вулканизацию силиконовой резиновой смеси ведут при комнатной температуре с помощью сульфидов, тиолов, сложных эфиров тиофенкарбоновой кислоты и других серосодержащих вулканизирующих агентов. Из такой резиновой смеси изготавливают пресс-формы для

вулканизации изделий, которые после вулканизации легко извлекаются из пресс-формы.

Сохраняют свое значение и давно известные полисульфидные каучуки (тиоколы). Это полимеры общей формулы $\text{HS}[\text{—R—S}_m\text{—}]_n\text{SH}$, где R - алифатический радикал, $m=2$ или 4, $n=10\text{--}5000$. При невысокой степени полимеризации ($n=10\text{--}200$) образуются жидкие полисульфидные каучуки (полисульфидные оломомеры). При более высокой степени полимеризации ($n=2000\text{--}5000$) получаются твёрдые полисульфидные каучуки. Тиоколы производят в промышленности поликонденсацией алифатических дигалогенопроизводных (1,2-дихлорэтан, 1,2-дихлорпропан, β , β' -дихлордиэтиловый эфир и др.) с полисульфидами щелочных металлов, обычно с Na_2S_m , где $m=2\text{--}5$. Поликонденсацию ведут в водной среде в присутствии диспергаторов и эмульгаторов, применяя избыток полисульфида щелочного металла для получения каучука высокой молекулярной массы. Концевые группы SNa превращают в SH путем гидролиза:



Полученный твердый полимер вулканизируют с помощью ZnO , CaO или другого агента, с добавлением 40-80 % наполнителей (сажа, двуокись титана и др.). Тиоколовые резины обладают комплексом ценных свойств. Они являются масло-, бензо-, кислородо-, озоностойкими, имеют хорошую газонепроницаемость, устойчивы к кислотам и щелочам, могут использоваться в широком интервале температурном диапазоне (от минус 50 до плюс 150 °C). Тиоколы применяют для изготовления шлангов и прокладок, для футеровки сосудов, работающих в агрессивных средах, а также в производстве многих РТИ. Жидкие олигомерные тиоколы применяются в производстве синтетических клеев и герметиков [41].

На примере полисульфидных каучуков хорошо видна связь между химическим строением материала и его потребительскими свойствами, становится понятной логика создания материала с заданными свойствами. В отличие от карбоцепных гомополи-

меров этилена или пропилена, являющихся пластмассами, полисульфидные каучуки содержат в макромолекулах гетероатомы серы. Это привносит в полимерную цепь некоторую нерегулярность и обеспечивает ей достаточную подвижность и эластичность. В то же время макромолекулы полисульфидных каучуков не содержат двойных связей и, следовательно, более устойчивы к окислению по сравнению с ненасыщенными диеновыми каучуками. Далее, наличие гетероатомов в полимерной цепи придаёт макромолекуле некоторую полярность, она становится менее подобной углеводородным молекулам и поэтому более устойчивой к воздействию углеводородных растворителей – бензина, керосина, минеральных масел и др. Отсюда и более высокая масло- и бензостойкость тиоколов по сравнению с обычными диеновыми каучуками. Выбор серы в качестве гетероатома обусловлен доступностью и приемлемой стоимостью мономеров, их высокой реакционной способностью в процессе поликонденсации, возможностью экономичного выделения целевого продукта, отсутствием токсичных отходов и т.д.

Сохраняется интерес и к другому известному серосодержащему полимеру – хлорсульфированному полиэтилену (хайпалону, ХСПЭ). Это полиэтилен, в макромолекулы которого введены атомы хлора и хлорированные группы. Введение их в полимерную цепь нарушает регулярность её строения и, тем самым, снижает её способность к кристаллизации. Поэтому при достаточно высоком (около 30 %) содержании хлора полимер становится аморфным эластомером, а наличие 0,8-1,9 % групп SO_2Cl придает ему способность к вулканизации. Вулканизующими агентами являются оксиды металлов в сочетании с серой и ускорителями вулканизации. Молекулярная масса ХСПЭ составляет от 20 до 50 тысяч. Он хорошо совмещается с другими каучуками и добавками при переработке в резину. Способен перерабатываться на типовом оборудовании (резиносмесителях, вальцах, каландрах, экструдерах). Хайпалон получают обработкой полиэтилена смесью Cl_2 и SO_2 в среде CCl_4 при температурах в интервале 70-120 °C.

Идея химической модификации полиэтилена оказалась довольно плодотворной. Вследствие насыщенности (как и у полиэтилена) и высокого содержания хлора вулканизаты хайпалона

значительно превосходят резины из обычных непредельных каучуков по стойкости к окислению атмосферным кислородом и озоном, а также по водо-, свето-, тепло- и износостойкости, по газонепроницаемости, огнестойкости, масло-, бензостойкости. Резины из хайпалона могут работать при температурах от минус 60 до плюс 180 °С. Однако они уступают резинам из диеновых каучуков по прочности, эластичности и морозостойкости. Хайпалон применяется в производстве многих РТИ, гуммированных и кровельных материалов, для изоляции электрокабелей и проводов, для изготовления лакокрасочных материалов и т.д. Интересные сведения о ХСПЭ можно почерпнуть из ценной, хотя и несколько устаревшей монографии [42]. Исследования и разработки по химической модификации полиэтилена продолжаются и до сих пор. В частности, представляет интерес модификация поверхности полиэтилена фотохимическим введением сульфокислотных групп [43]. Авторы этой работы исследовали влияние обработки полиэтилена УФ-излучением в атмосфере воздуха, содержащего SO₂. Установлено, что при такой обработке в поверхность полиэтилена внедряются группы -SO₃H. При этом поверхность приобретает гидрофильные свойства. Показана возможность использования такого модифицированного полиэтилена в литографии.

1.3. Искусственные и синтетические волокна

Волокна подразделяют на два больших класса – *природные* и *химические*. Природные волокна – это натуральные текстильные волокна, пригодные для изготовления пряжи. К природным волокнам относятся растительные волокна (хлопок, лен, пенька), животные волокна (шерсть, шелк), минеральные волокна (асбесты). В мире производится более 15 миллионов тонн в год природных волокон. Химические волокна получают методом формования из органических полимерных материалов. Химические волокна, в свою очередь, разделяются на две группы: *искусственные* и *синтетические*.

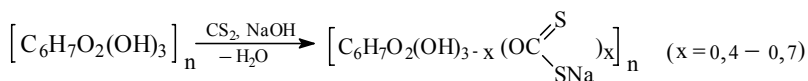
Искусственные волокна получают путем химической переработки природных полимеров, главным образом целлюлозы и

ее эфиров (*вискозные и ацетатные* волокна). Синтетические волокна формируют из синтетических полимеров. Это *полипропиленовые, поливинилхлоридные, полиакрилонитрильные, полиамидные, полиэфирные* и другие волокна. Важным преимуществом синтетических волокон является возможность создания волокон с заданным комплексом ценных свойств. К их числу относятся *термостойкие волокна* на основе ароматических полиамидов, полиимидов и др., *углеродные волокна* с термостойкостью до 2000 °С при отсутствии кислорода и до 400 °С в кислородной среде, *фторволокна* на основе тетрафторэтилена и др.

Волокна применяются в текстильной промышленности для производства тканей, трикотажных изделий, ковров, искусственного меха, чулочно-носочных изделий, рыболовных снастей, технических нитей (например, корда) для производства шин и РТИ, тепло- и электроизоляции, фильтров, изделий медицинского назначения т.д. Эта обширная тема хорошо освещена в монографии [44]. В рамках данной книги мы остановимся на некоторых искусственных и синтетических волокнах, производство которых связано с применением органических соединений серы. Это прежде всего вискозные волокна.

Сырьем для производства вискозных волокон является древесина, а точнее – целлюлоза, которая содержится в древесине в количестве 40-45 % (по массе). В хлопке содержание целлюлозы доходит до 98 %. Целлюлоза по химическому строению представляет собой углерод (полисахарид) общей формулы $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, где n колеблется от нескольких сотен до 10 тысяч и более, в зависимости от вида растения. Это – белое волокнистое вещество [45]. Из растительного сырья целлюлозу выделяют путем варки с различными химическими реагентами [46].

На основе целлюлозы получают вискозу - концентрированный раствор натриевой соли ксантогената целлюлозы в натриевой щелочи. Ксантогенат образуется в результате взаимодействия целлюлозы с сероуглеродом, а поскольку процесс идет в щелочной среде, то образуется натриевая соль:

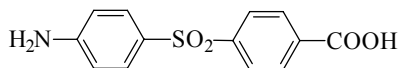


Получаемый ксантогенат целлюлозы, представляющий собой оранжевую комковатую массу, растворяют в избытке щелочи и получают вискозу. Из нее формируют вискозное волокно путем продавливания через фильеры с диаметром отверстий до 100 мкм в ванну, содержащую водный раствор H_2SO_4 , $ZnSO_4$ и Na_2SO_4 . Каждый из этих трех компонентов играет свою роль. Серная кислота необходима для нейтрализации щелочи. Сульфат цинка вступает в реакцию обмена с натриевой солью ксантогената целлюлозы с образованием менее растворимой цинковой соли ксантогената целлюлозы. Сульфат натрия способствует высаливанию цинковой соли из раствора. Свежесформованное вискозное волокно представляет собой гель, содержащий до 80 % воды. Из него изготавливают готовое волокно на крупнотоннажных агрегатах непрерывного действия. При этом ксантогенат разлагается (из него выделяется CS_2). Далее волокно преобразуется в текстильные нити на прядильных машинах [47].

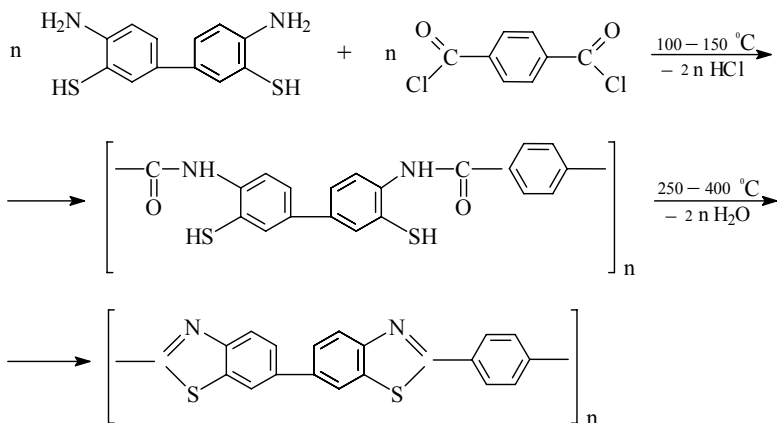
Производство вискозных волокон постепенно сокращается. Это связано с применением в этой технологии больших количеств CS_2 и $ZnSO_4$, загрязнением окружающей среды. Обезвреживание вискозного производства остается актуальной задачей, поскольку в мире производится около 3 миллионов тонн вискозных волокон ежегодно.

В производстве традиционных полиамидных волокон также используются органические соединения серы. Например, в США запатентовано формирование полиамидного волокна экструзией расплава с использованием сульфонированных реагентов [48]. Согласно этому способу, волокно, стойкое к появлению ржавчины, получают экструзией расплава полиамида, например нейлона, с добавлением сульфоновых кислот, таких как 5-сульфопталеваая кислота, 5-додецилсульфо-кислота, 3-сульфобензойная кислота и др., с удалением летучих компонентов. Волокно формируют, вытягивают, сушат и прядут. В расплав предварительно вводят антиоксиданты, стабилизаторы, красители, антимикробные средства, антистатик-и, регуляторы вязкости и огнезащитные средства.

Заметную роль в технике играют синтетические волокна на основе серосодержащих мономеров. Один из первых таких мономеров, 4-амино-4'-карбоксифенилсульфон



предназначенный для получения термостойких полиамидных волокон, был синтезирован в Ярославле тридцать лет назад [49]. С тех пор ассортимент таких мономеров, конечно, расширился. В частности, большой интерес для практики представляют полибензотиазолы. Это полимеры, макромолекулы которых содержат повторяющиеся бензотиазольные фрагменты. Основным способом их получения является поликонденсация бис(орто-аминотиофенолов) с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот, с последующей полициклизацией при более высокой температуре:

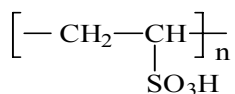


Полибензотиазолы применяются в производстве высокопрочных синтетических волокон, а также монолитных и армированных пластмасс [14].

Наконец, следует упомянуть о роли органических соединений серы в качестве полезных агентов на различных стадиях переработки волокон. В этом аспекте интересна, например, диссертационная работа [50]. В ней впервые показана возможность использования алкилсульфатов и алкилсульфонатов для интенсификации процесса крашения высокопрочных и термостойких волокнистых материалов на основе полигетероариленов.

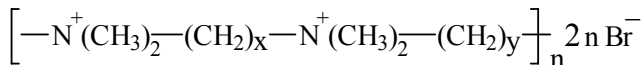
1.4. Полиэлектролиты. Ионообменники

Полиэлектролитами называются полимеры, макромолекулы которых содержат ионогенные группы. В водных растворах макромолекула полиэлектролита диссоциирует и превращается в макромолекулярный ион, окруженный эквивалентным количеством малых противоионов с зарядом противоположного знака. Размеры полииона на несколько порядков больше, чем всех противоионов. Полиэлектролиты условно делят на поликислоты, полиоснования и полиамфолиты. Сильные поликислоты имеют сульфоновую, сульфатную или фосфатную группы:



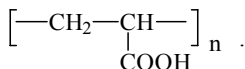
сильная поликислота (полиэтиленсульфокислота)

Сильные полиоснования чаще всего (но не только) содержат в макромолекулах четвертичные ионы аммония:

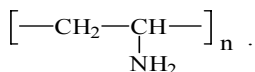


поли (диметилполиметиленаммония) бромид

Слабые поликислоты содержат в полимерной молекуле карбоксильную (или иную слабокислотную) группу, как например полиакриловая кислота

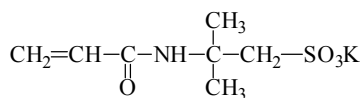


Слабые полиоснования содержат первичные, вторичные или третичные аминогруппы, способные протонироваться, например поливиниламин

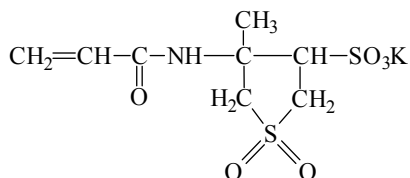


Полиамфолиты (амфотерные полиэлектролиты) содержат в макромолекулах как кислотные, так и основные группы. Полиамфолитами являются белки и нуклеиновые кислоты. По структуре полимерных цепей полиэлектролиты бывают как линейные, так и пространственно сшитые. Последние составляют основу ионообменных смол.

Полиэлектролиты применяются как флокулянты в процессах обогащения минерального сырья, стабилизаторы буровых жидкостей и промоторы отдачи нефтяных пластов, средства для умягчения жесткой воды, реагенты для очистки загрязненных сточных вод и т.д. При этом весьма перспективны органические соединения серы. В частности, анионные серосодержащие полиэлектролиты эффективны в качестве стабилизаторов многих промышленных дисперсных систем. Как показано в ЯГТУ, исходными мономерами для получения таких полиэлектролитов являются акриламидосульфокислоты, обычно используемые в виде калиевых солей:



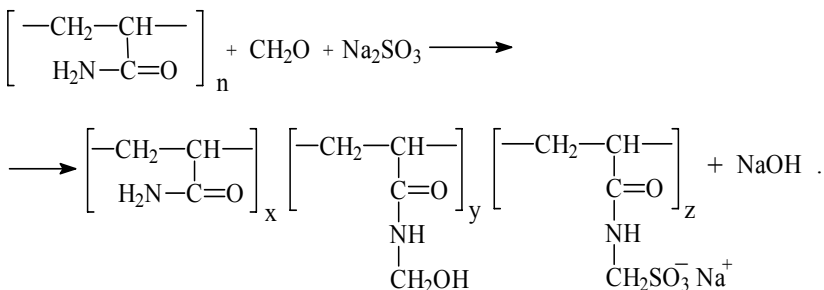
соль 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты



соль 4-акриламидо-4-метилтетрагидротиофен-1,1-диоксо-3-сульфокислоты.

Изучен синтез сополимеров указанных выше сульфокислот с акриламидом и акрилонитрилом [51]. Синтезированы трехкомпонентные сополимеры, пригодные для применения в качестве универсальных регуляторов фильтрации буровых растворов [52]. Ввиду дефицитности и высокой стоимости указанных

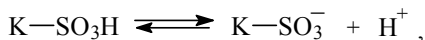
сульфокислот изучено и второе направление – химическая модификация (гидролиз и сульфометилирование) сополимеров, полученных из относительно доступных мономеров, таких как акриламид и акрилонитрил [53]. Эти сополимеры получают методом радикальной полимеризации, инициируемой $K_2S_2O_8$, в водной среде при 50-60 °С. Химическую модификацию (сульфометилирование) получаемых сополимеров осуществляют по реакции с формальдегидом и сульфитом натрия:



Как ясно из схемы, в процессе химической модификации полиакриламида часть (x) звеньев сохраняется, другая часть (y) вступает в реакцию оксиметилирования по амидной группе и, наконец, третья часть (z) сначала оксиметируется, а затем вступает во вторичную реакцию алкоголиза с образованием анионных акриламидо-метансульфитных звеньев. Такие полифункциональные сополимеры (анионоактивные полиэлектролиты) перспективны для применения в качестве компонентов закладочных сред при обработке металлов, а также в качестве стабилизаторов при фильтрации буровых растворов [54].

Ионообменники (ионообменные сорбенты, иониты) – это неорганические и органические (главным образом полимерные) вещества и материалы, содержащие ионогенные группы, способные к обмену ионов при контакте с растворами электролитов. Большинство ионообменников – твердые нерастворимые полиэлектролиты аморфного или кристаллического типа. Ионогенные группы, прочно связанные химической связью с каркасом (матрицей), диссоциируют в водной среде. При этом, как

уже говорилось о полиэлектролитах, образуются фиксированные на матрице полиионы и подвижные противоионы, например



где К – каркас.

По знаку отщепляемого иона различают катиониты, аниониты и амфолиты (амфотерные ионообменники), по степени диссоциации бывают сильно-, средне- и слабокислотные (основные) катиониты (аниониты). При ионном обмене противоионы обмениваются на соответствующие ионы среды в стехиометрическом соотношении.

Матрицы бывают неорганические, органические и минерально-органические. Из неорганических матриц важнейшими являются алюмосиликаты и их разновидность – молекулярные сита (цеолиты). Последние, ввиду уникальных ценных свойств, находят широкое применение в химической технологии. Не имея возможности рассматривать здесь эту интересную тему, отсылаем читателя к довольно старой, но зато фундаментальной монографии [55] и к огромному количеству более поздних источников по цеолитам, их получению, строению, свойствам и применению. Важной технической разновидностью ионообменников являются также *ионообменные мембраны* [56].

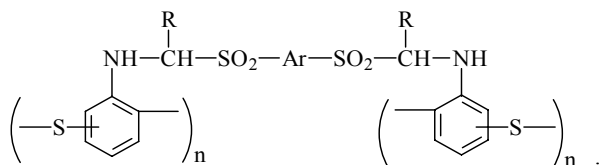
Ионообменники находят широчайшее применение. Можно перечислить такие важные области, как водоподготовка, выделение ценных и рассеянных элементов в гидрометаллургии, очистка промышленных и бытовых водных стоков, получение веществ особо высокой чистоты, аналитическая химия, разделение биологически активных веществ, катализ и др.

Большое практическое значение имеют органические синтетические полимерные иониты – *ионообменные смолы*. Их каркас представляет собой сетчатый полимер, и к нему химически присоединены ионогенные группы, кислотные, основные или те и другие. В соответствии с этим различают катионообменные смолы (катиониты), анионообменные смолы (аниониты) и амфотерные ионообменные смолы (амфолиты). В особые группы выделяют селективные (координационные) ионообменные смо-

лы, имеющие комплексообразующие группы, и окислительно-восстановительные ионообменные смолы, полярные группы которых способны вступать в окислительно-восстановительные реакции с ионами внешней среды [57].

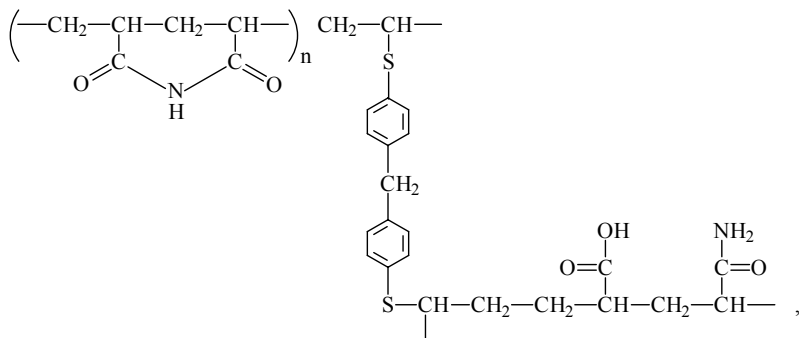
Катионообменные смолы чаще всего содержат сильнокислотные сульфогруппы или слабокислотные меркаптогруппы, химически связанные с синтетическим шшитым полимером, например сополимером стирола, акриловой кислоты или винилпиридинов с дивинилбензолом или другим сшивающим мономером. Сульфокатиониты выпускают в промышленности в виде зерен, порошков, мембран, волокон или таблеток. Последние интересны тем, что используются в качестве твердых кислотных катализаторов для многих химических процессов. В частности, в ярославском НИИМСК (ныне ОАО НИИ «Ярсинтез») под руководством Д.Н. Чаплица был разработан и реализован в промышленности процесс прямой гидратации изобутилена в триметилкарбинол на формованном в виде таблеток сульфокатионите. При повышении температуры осуществляется дегидратация триметилкарбинола в изобутилен. Комбинация этих процессов позволила осуществить выделение изобутилена высокой (99,9 %) чистоты из пиролизной C_4 – фракции – побочного продукта крупнотоннажных пиролизных этиленовых установок. Эта разработка явилась ключевой в создании первого отечественного производства бутилкаучука.

Весьма эффективными сшивающими агентами для получения полимерных матриц оказались многофункциональные полимеры типа [7]



Интересной областью их использования является производство ионообменных смол, обладающих способностью к селективной сорбции ионов некоторых тяжелых металлов [9]. Например, на основе 4,4'-бис(винилтио)дифенилметана и акрилонитрила син-

тезирован новый полимерный продукт, обладающий сорбционной эффективностью в отношении ионов золота [10]. Его строение можно представить следующим образом:



где $n \approx 4$.

Новый полимерный сорбент позволяет извлекать ионы Au^{3+} из растворов с высоким содержанием серной кислоты, ионов железа и меди.

Органические соединения серы используются и при получении ионообменных сорбентов для селективного извлечения ионов многих тяжелых металлов из руд, и при исследовании самоорганизованных адсорбционных слоев на поверхности различных металлов, особенно золота [58]. Эти исследования актуальны в связи с важной проблемой создания новых физико-химических средств хранения и передачи информации.

1.5. Полимерные материалы в строительстве. Полимербетон

Органические вещества и полимерные материалы все активнее вторгаются даже в такую традиционно «неорганическую» отрасль как строительство. Такое утверждение может показаться странным: ведь с древнейших времен и до наших дней важным строительным материалом остается органический материал – древесина. Но «деревянный век» в строительстве закончился. В нашу эпоху на первый план выдвинулись более проч-

ные и негорючие строительные материалы на неорганической основе. Использование органических, главным образом полимерных, материалов теперь приобретает вспомогательную, но очень важную роль – улучшение эксплуатационных качеств строительных материалов. Учитывая огромные масштабы промышленного и гражданского строительства, потребление полимерных материалов в этой отрасли неуклонно растёт.

Основой строительного материала обычно является вяжущее вещество (или просто «вяжущее»). Оно выполняет функцию скрепления отдельных частей строительной конструкции в единое целое. Ведущая роль в современном строительстве принадлежит неорганическим вяжущим, таким как цемент, гипс, известь и др. При смешивании с водой они образуют пластичную массу, которую можно уложить между скрепляемыми частями конструкции или в нужную форму для получения изделия. Затем эта масса затвердевает в прочное камневидное тело. Классификация, получение, свойства и применение неорганических вяжущих подробно описаны в книгах [59].

Что касается *органических вяжущих материалов*, то их затвердевание происходит благодаря процессам полимеризации и поликонденсации. Такие материалы более прочные и менее хрупкие в сравнении с неорганическими. К органическим вяжущим относятся асфальт и битум (остаточные продукты переработки нефти), дёготь (остаточный продукт сухой перегонки древесины) и синтетические смолы. Наибольшее применение получили битумные материалы. К ним относится, например, рубероид – известный рулонный кровельный материал. Его изготавливают путем пропитки кровельного картона сначала вязким битумом, а затем двухстороннего покрытия слоем твердого тугоплавкого битума. Рубероид применяют в качестве кровли жилых и промышленных зданий. Другими видами битумных материалов являются асфальтобетоны и асфальтополибетоны. Они применяются как дорожные покрытия. Кроме того, к битумным материалам относят мастики, лаки, эмульсии и т.д. Все они широко используются для наклеивания рулонов, уплотнения соединений трубопроводов, антикоррозионного покрытия химической аппаратуры, в качестве вяжущих при строительстве и ремонте дорог [60].

Важным строительным материалом является *бетон*. Это искусственный камень, который получают при затвердевании вяжущего, смешанного с водой, инертным наполнителем и различными добавками (пластификаторы, ускорители или замедлители схватывания и др.). Вяжущим в бетоне обычно служит цемент, наполнителями — щебень, гравий, песок, огнеупорные материалы, гранитная крошка и т.д. Дорожный бетон характеризуется высокой прочностью, морозостойкостью, износостойкостью, может выдерживать температуру от минус 60 до плюс 100 °С. Существуют и специальные виды бетона: химически стойкий, жаропрочный и др. При сооружении особо прочных объектов используется *железобетон* [61].

Особо следует остановиться на таком перспективном строительном материале как *полимербетон* (пластобетон). В производстве полимербетона цемент не используется. Роль вяжущего в этом бетоне играет органический полимерный материал. Это, чаще всего, различные синтетические смолы: эпоксидные, карбамидные, полиэфирные и др. Наполнители в полимербетоне — щебень и песок. Для улучшения эксплуатационных характеристик полимербетона к нему добавляют пластификаторы, ПАВ, антипирены, красители, порообразователи и т.д. Полимербетон затвердевает в естественных условиях в течение от двадцати дней до двух месяцев. Иногда для ускорения затвердевания изделие прогревают при 60-90 °С. Полимербетон применяют в качестве конструкционного и электроизоляционного материала. Из полимербетона изготавливают плиты для полов производственных помещений, трубы, электролизные ванны и т.д. [62].

В последние годы расширились научно-исследовательские и технологические разработки по применению в строительстве «серных» материалов. Под ними понимают строительные материалы на полимерной основе, в состав которых входит сера или ее соединения. В частности, А.Г. Лиакумович с сотрудниками изучили применение серы для синтеза различных добавок к полимерным материалам и маслам [63].

Фирма «Рок Биндерс Инкорпорейтед» (США) запатентовала дешевое связующее для покрытий [64]. Его получают путем добавления серы к дорожному битуму. Такой материал затвердевает в частицы желаемой формы: чешуйки, гранулы, пасты и

т.д. Он не слипается, не течет при повышенной температуре, может храниться в твердом виде до применения в покрытиях.

Разработано новое эффективное вяжущее на основе полимерной серы с использованием в качестве стабилизатора сополимера серы с дициклопентадиеном [65].

Описано применение в строительстве газовой серы – побочного продукта основного производства на Астраханском газоперерабатывающем заводе [66]. Авторы отмечают, что сера все шире используется во многих странах для создания новых композиционных материалов для промышленного и гражданского строительства, а также как компонент вяжущего в дорожном строительстве. Объединением «Астраханьгазпром» совместно с Астраханским государственным техническим университетом разработана новая технология по вовлечению газовой серы в производство новых видов строительной продукции.

В монографии Е.В. Королёва с соавторами [67] обобщены результаты исследований по созданию радиационно-стойких материалов на основе модифицированного серного связующего. Изучены структура, физико-механические и эксплуатационные свойства серных композитов (серной мастики, серного радиационно-защитного бетона и др.). Новые материалы могут быть использованы для проведения срочных ремонтно-восстановительных работ, а также для защиты зданий и сооружений в зонах с повышенным радиационным фоном. Они пригодны для возведения ограждающих конструкций бункеров, хранилищ и захоронений радиоактивных отходов, на предприятиях по добыче и обогащению урана, на различных военных и конверсионных предприятиях.

С целью разработки технологии производства серобитумных вяжущих материалов, изучено взаимодействие серы с тяжелыми нефтяными остатками. Выяснены механизмы пластификации и модификации нефтяных остатков с участием кластеров элементарной серы [68].

Эффективными пластификаторами цементных растворов оказались сульфированные нефтеполимерные смолы [69], а эффективными вяжущими — некоторые органические полисульфиды [70]. В последней работе удалось получить «серный цемент», преимуществом которого является высокая водостойкость.

1.6. Нетканые материалы. Бумага и ее разновидности

Текстильную продукцию можно изготавливать из волокон и нитей без применения операций прядения и ткачества. Такие *нетканые материалы* дешевле обычных. Технология их получения более проста и производительна, а ассортимент более разнообразен. Благодаря этому они стали важным видом современной текстильной продукции [71].

Нетканые материалы подразделяют на тканеподобные, технические и ватины. Сырьем для их производства служат натуральные и химические волокна. Всё, что было сказано выше о волокнах, относится и к нетканым материалам. Важно, что в производство нетканых материалов можно вовлекать вторичное сырье (лоскут, тряпье) и волокнистые отходы химической промышленности. Скрепление волокнистой основы в готовый материал осуществляют различными способами – механическими или физико-химическими. Чаще всего для этого применяют склеивание. Нетканые материалы используются в качестве тары, для тепло- и звукоизоляции, для производства искусственной кожи, линолеума, клеенки, наждачной бумаги, одежды (утепление ватином), искусственного меха и т.д.

Одним из нетканых материалов является *бумага*. Толстая бумага (с массой одного квадратного метра более 250 граммов) называется *картоном*. Существуют различные виды бумаги: бумага для печати (например газетная), бумага для письма и машинописи (писчая), копировальная бумага (для ксероксов), чертежная и рисовальная бумага, аппаратная бумага в виде ленты (кассовая, телеграфная, перфокарточная), электротехническая бумага (например конденсаторная), оберточная и упаковочная и др.

Бумагу общего назначения изготавливают из волокнистых материалов. К ним относятся древесная мука, целлюлоза, хлопок, лен, джут, пенька. В производство обычной бумаги вовлекают и макулатуру. Для изготовления бумаги используют специальные бумагоделательные машины [72].

Остановимся подробнее на *синтетической бумаге*. Её изготавливают на основе органических полимерных материалов.

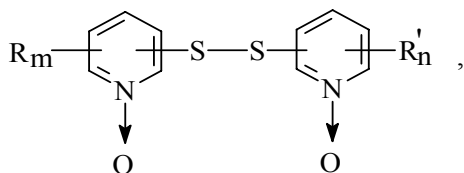
Синтетическая бумага превосходит обычную по прочности и тепловой устойчивости, обладает более ценными оптическими и электроизоляционными свойствами, а также многими другими ценными свойствами для специального применения. Известны две разновидности синтетической бумаги: волокнистая и пленочная. Волокнистую синтетическую бумагу получают из натуральных или, чаще, синтетических волокон по обычной «бумажной» технологии [73]. Сначала готовят «бумажную массу» - водную суспензию коротких (около 5 мм) химических волокон. В нее вводят связующее и подают бумажную массу на обычную бумагоделательную машину. Сырьем для такой бумаги являются полиамидные, полиэфирные, поливинилспиртовые, полиолефиновые и другие волокна. От типа волокна зависят свойства и применение бумаги. Так, для изготовления электроизоляционной бумаги чаще всего используют полиамидные волокна, для тарной бумаги — полиолефиновые волокна, для туалетной бумаги — поливинилспиртовое волокно и т.д. Пленочную синтетическую бумагу выпускают на основе полимерных пленок. Она очень прочна и водостойка. Обычная область ее применения — изготовление бумажных носителей информации, а также чертежной бумаги, водостойкой бумаги для специальных видов документации, бумаги для афиш, проспектов и т.п.

Синтетическая бумага дороже обычной, и объем её производства пока не превышает 1 % от производства бумаги общего назначения. Но, благодаря уникальным ценным свойствам, она незаменима для специальных целей и в перспективе получит более широкое применение [74].

При этом намечается отчетливая тенденция к расширению использования органических соединений серы. В частности, большой интерес представляет применение полиариленсульфонов для производства специальной бумаги с повышенной прочностью, негорючестью и термостойкостью. Фирма «Байер» (Германия) запатентовала применение разнообразных сульфонов в качестве быстродействующих осветлителей для отбеливания специальных видов бумаги [75]. Особенно заметно расширение исследований и разработок по созданию новых, более совершенных типов фотографической бумаги.

Фотографическая бумага (фотобумага) также относится к специальным видам бумаги. Она бывает двух видов: галогенсеребряная и несеребряная. В галогенсеребряной бумаге светочувствительным компонентом является галогенид серебра. В несеребряной бумаге эту роль выполняют соединения железа и хрома, соли диазония и другие вещества. По назначению фотобумагу подразделяют на бумагу для черно-белой и цветной фотографии, на бумагу общего назначения и бумагу научно-технического назначения и т.д. По внешнему виду различают глянцевую, полуматовую и матовую фотобумагу. Существует классификация и по ряду других признаков. В отличие от галогенсеребряной, несеребряная фотобумага характеризуется меньшей светочувствительностью и применяется, главным образом, в светокопировальной технике [76].

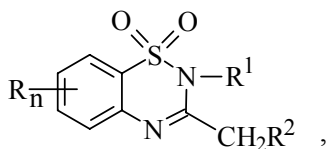
Многие инновации в производстве фотобумаги заключаются в добавлении сенситизаторов – органических (в том числе и сераорганических) соединений, способных повышать светочувствительность. Так, японская фирма «Коника» запатентовала в США новый вид галогенсеребряной фотобумаги, в эмульсионный слой которой вводят добавку дисульфида общей формулы



где R и R' — электроноакцепторные группы, m и $n=1-4$.

Будучи введены в количествах от $1 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль на моль AgBr , такие соединения обеспечивают высокую светочувствительность, низкий уровень вуали и высокую устойчивость к давлению [77].

Другая японская фирма предложила Европейскому патентному ведомству изобретение [78] на способ получения замещенных бензотиадиазин(1,1)-диоксидов общей формулы



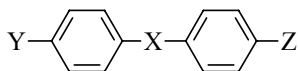
где R — галоген, алкил, циклоалкил, арил или гетероцикл; n=0-4; R¹ — алкил или арил; R² — водород или заместитель. Это — новые ценные сенсibilизаторы для цветной галогенсеребряной фотобумаги.

Интересно изобретение американской фирмы «Истмен Кодак Ко.» в новой перспективной области цифровой фотографии. Оно предлагает применять большое число разнообразных сульфонов в качестве светочувствительных материалов, пригодных для регистрации графической, цифровой или звуковой информации [79]. Такие материалы обладают чувствительностью в ИК-области спектра и вводятся в галогенсеребряный эмульсионный слой специальных видов фотобумаг. Здесь мы переходим к отдельной большой теме фотографических материалов для изготовления фотобумаг и других видов фотопродукции.

1.7. Оптические и фотографические материалы

Оптические материалы предназначены для передачи или преобразования светового излучения в различных участках спектра. По строению оптические материалы бывают нескольких видов: твердые кристаллические, жидкокристаллические, аморфные, стекла. Твердые кристаллические материалы, в свою очередь, подразделяются на моно- и поликристаллические. Монокристаллы, природные и синтетические, уже давно применяются в качестве оптических материалов. К ним относятся монокристаллы кварца, каменной соли, слюды и др. Поликристаллические оптические материалы являются прозрачными (как и монокристаллические) и более разнообразны по конструкции. Это — оптическая керамика на основе оксида алюминия, кварцевая оптическая керамика на основе диоксида кремния, электрооптическая керамика на основе цирконатов и тита-

натов и др. Оптические стекла широко применяются в технике и в быту. Чаще всего это неорганические стекла, изготавливаемые на основе Al_2O_3 , SiO_2 и других оксидов (о них много специальной литературы). Существуют и органические стекла, представляющие собой различные полимеры; полиметилметакрилат (общеизвестное «органическое стекло»), полистирол, полиэтилен, фторопласты и др. В отдельные группы оптических материалов выделяют *ситаллы* и *жидкие кристаллы*. Ситаллы — это перспективные материалы с очень интересными свойствами. По химической природе они являются неорганическими, и мы не будем их рассматривать, а порекомендуем читателям соответствующую литературу [80]. Жидкие кристаллы — это вещества, которые способны при определенных условиях температуры, давления и пр. переходить в состояние, промежуточное между кристаллическим состоянием и жидкостью. Как и обычные жидкости, они обладают текучестью. Но при этом для них характерна анизотропия свойств. Поэтому жидкокристаллическое состояние иногда называют мезоморфным. Длинные молекулы жидкокристаллических веществ обычно имеют форму стержней или дисков, которые стремятся расположиться параллельно друг другу (явление комплементарности). Для получения жидких кристаллов часто используют производные ароматических соединений общей формулы



где X — обычно группы $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}\equiv\text{CH}-$, $-\text{OC}(=\text{O})-\text{NH}-$ и др. Концевыми группами Y и Z могут быть алкил, алкоксил, галоген, циано, нитро, amino и т.д.

Важное место в производстве жидких кристаллов занимают органические полимерные материалы. На их основе получают жидкокристаллические стекла, пленки, волокна, покрытия и т.д. Такие материалы используются очень широко, что обусловлено их способностью изменять свои свойства при сравнительно слабых внешних воздействиях. Кроме того, они способны и регистрировать эти внешние изменения. Эти уникальные свойства используются в различных системах обработки и отображения

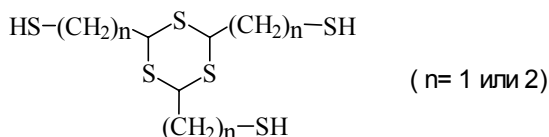
информации, в буквенно-цифровых индикаторах, таких как электронные часы, микрокалькуляторы, дисплеи и др.

Оптические свойства жидкокристаллических полимерных материалов могут изменяться при изменениях температуры, напряженности магнитного поля, состава среды и других факторов. Это открывает возможности измерения температуры по изменению цвета жидкого кристалла. Отсюда — такие технически важные применения жидких кристаллов, как визуальное отображение ИК- и СВЧ-излучений, неразрушающий метод контроля в микроэлектронике, диагностика острых воспалительных заболеваний в медицине. Со времени открытия жидких кристаллов в 1888 году число описанных разновидностей достигло десятков тысяч и постоянно увеличивается [81].

По спектральному диапазону различают оптические материалы, пропускающие излучение в ультрафиолетовой (УФ), инфракрасной (ИК) и видимой областях спектра. Некоторые оптические материалы пропускают лазерное излучение (кристаллы хлорида калия, арсенида галлия, бромида и иодида таллия и др.).

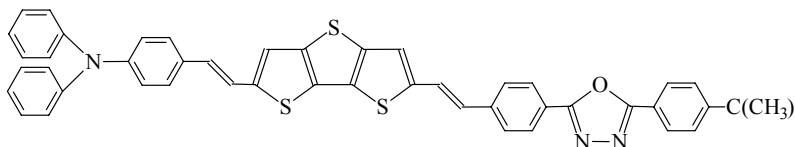
Оптические материалы применяются для изготовления линз и других оптических устройств, а также для отражающих покрытий (зеркал). Кроме того, существуют электрооптические, магнитооптические и другие материалы, способные изменять свои оптические свойства под влиянием электрического, магнитного полей или других внешних воздействий. В этой интересной и важной области весьма перспективны органические соединения серы и полимеры на их основе. Рассмотрим некоторые новейшие разработки в этом направлении.

Фирма «Биодженерал Инкорпорейтед» (США) запатентовала новый оптический материал для глазных линз на основе полиэфирсульфонов, полисульфонов и полифениленсульфонов [82]. Для той же цели предложено применять полимеры эписульфидов [83] и полиариленсульфидов [84]. Найдено, что некоторые меркаптоалкилзамещенные тритиациклогексаны типа



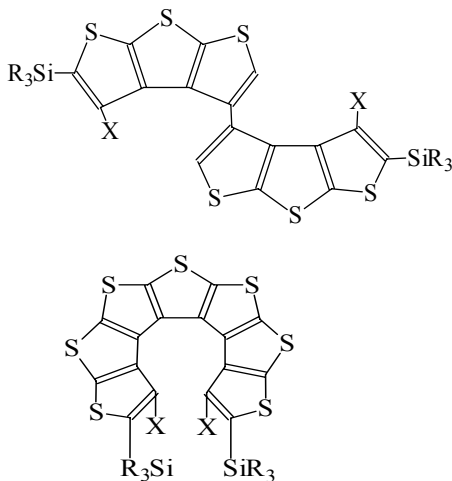
придают оптическим материалам повышенный коэффициент преломления [85].

Большой интерес представляют новые двухфотонные поглощающие материалы на основе замещенных производных тиафена структуры:



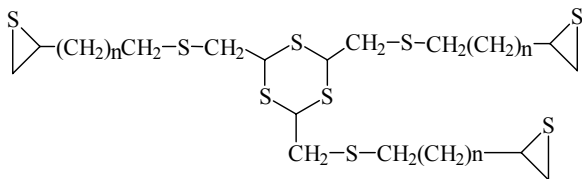
Эти материалы являются нелинейно-оптическими. Они применяются для защиты глаз, а также в качестве чувствительных фотодетекторов [86].

В университете штата Небраска (США) синтезированы спиралевидные олиготиафены типов



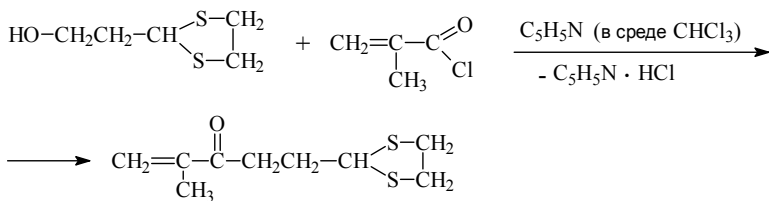
где R — алкил C_1-C_6 , X = Br, I. Такие олиготиафены с галогеновыми и триалкилсилановыми заместителями обладают ценными оптическими и электрооптическими свойствами [87].

Прозрачные полимеры с высоким коэффициентом преломления, пригодные для изготовления оптических материалов, могут быть получены путем полимеризации эписульфидных соединений типа



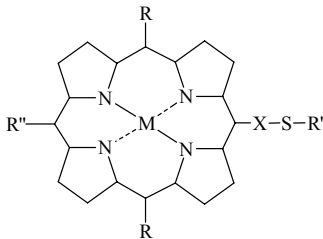
Такие соединения, их синтез и применение описаны в патенте [88].

Японская фирма «Сумитомо» запатентовала в Европейском патентном ведомстве сополимеры стирола, содержащие дибензотиафеновые звенья. Эти полимеры применяются для изготовления органических светоизлучающих светодиодов (OLED) [89]. Фирма «Мицуи» (Япония) разработала синтез 2-(2'-метакрилоилокиэтил)-1,3-дителиолана по схеме



Этот и аналогичные серосодержащие мономеры используются для фотоотверждаемых и фотополимеризующихся композиций [90]. На основе таких полимерных композиций изготавливаются оптические материалы: коррекционные глазные линзы, реагенты для оптических регистрирующих материалов, покрытия для оптических волокон и др.

Особенно интересны разработки, проводимые в Японии, по синтезу и новым областям применения сложных макроциклических серосодержащих соединений — порфиринов. Например, синтезированы меркаптозамещенные имидазолилпорфириновые комплексы с металлами:



где R — алкил или арил; R' — водород или ацил; R'' — имидазол-2-ил; X — алкилен или арилен; M — Zn(II), Ga (III), Fe(II), Co(II), Ru(II). Такие комплексы очень перспективны для применения в системах искусственного фотосинтеза, в солнечных батареях и т.д. [91]. Искусственный фотосинтез был бы величайшим достижением науки. Более того, появляются перспективы в чем-то и превзойти природу, поскольку комплексы приведенной выше структуры могут содержать не только магний (как в хлорофилле), но и другие металлы. Как часто бывает в подобных ситуациях, можно ожидать новых интересных эффектов.

В предыдущем разделе говорилось о фотобумаге. Теперь остановимся несколько подробнее на фотографических материалах (фотоматериалах), применяемых для ее изготовления. В более широком смысле, фотоматериалы — это светочувствительные материалы, предназначенные для получения фотографического изображения на тех или иных носителях. Фотографические материалы, как уже отмечалось, бывают галогенсеребряные и не серебряные. Наиболее распространены галогенсеребряные фотографические материалы (ГСФМ). Наиболее распространены ГСФМ общего назначения, предназначенные для большинства видов фотографии. Имеются и ГСМФ специального назначения — для промышленных, научных, военных и других целей. По цвету фотоснимка ГСФМ подразделяют на черно-белые, цветные и монохроматические; по способу применения — на негативные, позитивные и обрабатываемые; по виду подложки — на материалы с гибкой полимерной основой (фото- и киноплёнки), с жесткой основой (фотопластинки, обычно стеклянные), с бумажной основой (фотобумага); по формату — на листовые и рулонные, перфорированные и неперфорированные. Важной характеристикой фотоматериалов является их светочувствительность, т.е. способность регистрировать световое излучение путем образования в светочувствительном слое почернения или потемнения. Другими характеристиками фотоматериалов являются: контрастность — определяет способность передавать различие в яркости объекта съемки; разрешающая способность — определяет способность фотоматериала отображать мелкие детали объекта съемки и другие [92].

Особым видом фотографического процесса является *фотолитография*. Это — способ создания рельефного покрытия с

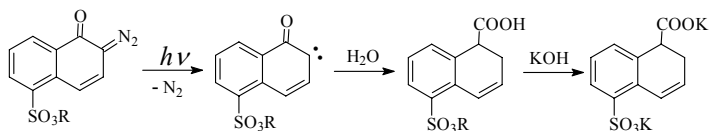
помощью специальных светочувствительных материалов, которые называются *фоторезистами*. Фотолитография включает следующие стадии: 1) нанесение фоторезиста на металл, металл или полупроводник; 2) сушку фоторезиста при 90-100 °С; 3) экспонирование видимыми или УФ-лучами через фотошаблон (обычно стеклянный) с заданным рисунком, в результате чего формируется скрытое изображение; 4) проявление скрытого изображения путем вымывания или облученного (при позитивном изображении), или необлученного (при негативном изображении) фоторезиста специальными растворителями, обычно водно-щелочными или органическими; 5) термическая обработка (дубление) полученного рельефного покрытия (маски) при 100-200 °С для повышения его стойкости при следующей операции травления; 6) травление свободных участков поверхности кислотными травителями (плавиковой кислотой, уксусной кислотой, фторидом аммония и др.) и 7) удаление маски растворителем. Современным вариантом фотолитографии является микролитография с высокой разрешающей способностью [93]. В зависимости от вида облучения различают электронную, рентгеновскую и ионную микролитографию. Все это процессы объединяют общим термином «планарная технология». Они применяются при изготовлении интегральных микросхем в электронике, печатных плат для компьютеров, всевозможных запоминающих устройств и других атрибутов современной техники.

Несколько подробнее о фоторезистах. Их основой являются светочувствительные органические вещества в сочетании с пленкообразователями (синтетическими смолами) и специальными добавками. Важнейшими характеристиками фоторезистов являются светочувствительность, контрастность, разрешающая способность и теплостойкость. По спектральной чувствительности бывают фоторезисты для видимого света и УФ-облучения. Они подразделяются и по многим другим характеристикам: позитивные и негативные, жидкие, сухие, пленочные и пр.

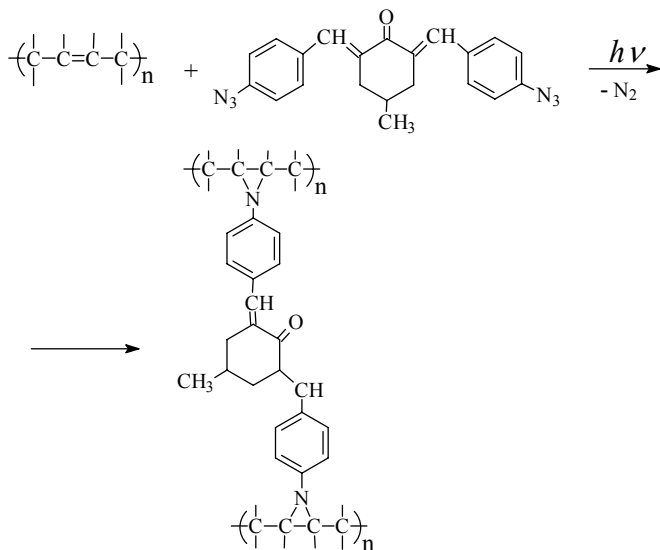
При экспонировании в слое фоторезиста, нанесенном на подложку, образуется скрытое изображение. Оно возникает в результате фотохимического превращения светочувствительного вещества, например, полимеризации или разложения. При этом светочувствительное вещество закрепляется (сшивается) на экспонированных участках и не удаляется в ходе последую-

щего проявления. Такое поведение характерно для негативных фоторезистов. У позитивных фоторезистов, наоборот, облученное светочувствительное вещество переходит в растворимое состояние и легко удаляется при последующем проявлении.

В качестве химической основы позитивных фоторезистов наиболее распространены светочувствительные сульфозфиры орто-нафтохинондиазида. При облучении они превращаются в сульфированные инденкарбоновые кислоты (легко вымываемые при проявлении водно-щелочными растворителями):



Среди негативных фоторезистов наиболее распространены композиции на основе циклоолефиновых каучуков^{*)}. В качестве сшивающих агентов используют ароматические диазиды. Под воздействием облучения происходит отщепление азота с одновременным «сшиванием» полимерных цепей:

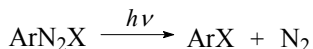


^{*)} О циклоолефинах и каучуках на их основе см. монографии [94, 95].

Сшитый полимер закрепляется на подложке, а рельефное изображение (маска) образуется в результате вымывания фоторезиста с необлученных участков [96].

Процессом, родственным фотографическому, является *репрография*. Под ней понимают процесс воспроизведения и записи изображений документов, т.е. снятие копий (обычно многократное) с оригиналов документов. Копии могут сниматься в натуральную или другую заданную величину. В настоящее время известны различные способы репрографии. Наиболее старый — обычное фотографирование. Его применяют для получения копий заданной величины, например микрофотографии (фотографирование с сильным уменьшением). В способе *электрографии* используется способность некоторых светочувствительных материалов увеличивать свою электропроводность под действием света. В способе *фототермопластической фотографии* применяется проявление скрытого изображения путем нагревания. Еще одна разновидность репрографии — *фотохромный процесс*, при котором используется способность молекул некоторых органических веществ обратимо изменять свое строение (или электронное состояние) под действием света. Это сопровождается изменением окраски. Существуют и другие способы получения увеличенных или уменьшенных копий оригинала. Все они объединяются общим названием *проекционных* способов, потому что в них оптическое изображение оригинала сначала проецируется на регистрационный материал.

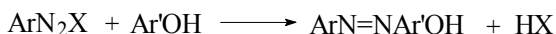
Есть и другая группа способов репрографии — *контактные* способы. Они применяются для снятия копий в натуральную величину. Один из них называется *везикулярным процессом*. Он имеет и второе название — пузырьковый процесс. Этот процесс позволяет получать изображение на несеребряных фотоматериалах под воздействием УФ-облучения. В этом процессе применяются светочувствительные органические вещества, способные при освещении легко разлагаться с выделением пузырьков газа, например diaзосоединения:



На более освещенных местах газ выделяется сильнее, на менее освещенных — слабее. Таким образом, «картина» из пузырьков

газа как бы образует скрытое изображение. Его проявляют и закрепляют специальными способами, в результате чего получают негатив. Затем его проецируют на специальный экран и получают позитив.

Вторая разновидность контактных способов репрографии — это *диазография* (светокопирование). Здесь, как и в вышеописанном процессе, используются диазосоединения, чувствительные к действию света. Особенность в том, что на облученных участках соль диазония разлагается и теряет способность к реакции азосочетания. На необлученных участках из соли диазония и присутствующей здесь же азокомпоненты в ходе последующего проявления образуется азокраситель:



Цвет азокрасителя зависит от строения радикалов Ar и Ar' . Таким образом, можно создавать различные цветные изображения.

Третий контактный способ репрографии — *термография*. Она основана на способности некоторых материалов изменять свое состояние при нагревании или ИК-облучении. Регистрирующий материал может изменять окраску, прозрачность, гидрофильность, растворимость, светочувствительность или электропроводность (фото- и электротермография). При тепловом облучении оригинала, находящегося в контакте с регистрирующим материалом (копировальным слоем), в первую очередь нагреваются участки оригинала, испытывающие более сильное тепловое воздействие. Аналогично нагреваются и лежащие под ним участки копировального слоя. В последнем происходят те или иные изменения, образующие скрытое изображение оригинала, которое затем проявляют различными способами [97].

В последние годы наблюдается интенсивный научно-технологический прогресс по всем описанным выше направлениям. В его основе — создание новых фотоматериалов с заданным комплексом ценных свойств. Важное место занимают и органические соединения серы. Одним из лидеров в создании новых светочувствительных полимерных композиций и новых способов получения фоторезистных изображений является фирма «Хитачи» (Япония) [98]. Другая японская фирма запатентовала в США новые фоторезисты и новый способ шаблонирования

ния [99]. Здесь в качестве светочувствительных материалов предложено применять новые полимерные серосодержащие диазосоединения.

Новый эффективный материал для термографии предложен в США [100]. Он представляет собой термоотверждаемую композицию, которая включает гидроксилсодержащий полимер, сшивающий реагент с аминогруппами и термический генератор кислоты, вызывающей сшивание. В качестве термогенератора предлагается использовать различные замещенные ароматические сульфокислоты и их эфиры.

Создана полимерная фоторезистная композиция, чувствительная к лазерному излучению, рентгеновским лучам и к потокам электронов [101]. Позитивная фоторезистная композиция для регистрации экспонирования селективным излучением в зоне спектра ≤ 220 нм разработана японской фирмой «Сумитомо» [102]. Композиция содержит полимерную смолу, растворимость которой в щелочах повышается под действием кислоты, а также фотогенератор этой кислоты. В качестве фотогенератора предлагается смесь различных солей замещенного трифенилсульфония.

Предложены новые сульфониевые соли для повышения эффективности фоторезистов [103], специально синтезированные сульфоны для применения в качестве антиуализаторов в фото-термографии [104] и многие другие прогрессивные фотоматериалы. Их число быстро увеличивается, и это говорит о больших потенциальных возможностях в этой важной области современной техники.

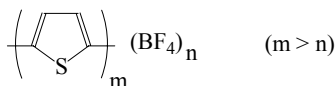
1.8. Органические полупроводники и синтетические металлы

Органические полупроводники, синтетические металлы и родственные вещества рассматриваются в этой главе потому, что они, чаще всего (но не всегда), относятся к полимерным материалам. Электропроводность полупроводников лежит между высокой (порядка $10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) электропроводностью металлов и низкой (ниже $10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) у неметаллов. Электропроводность полупроводников растет с повышением температуры.

Кроме температуры, на электропроводность полупроводников влияют освещение, облучение потоком ионов, электрические поля, наличие примесей и др. Эта изменчивость свойств полупроводников в зависимости от различных факторов предопределяет их широкое применение.

Полупроводниками являются р-элементы, расположенные в средней части периодической системы (бор, углерод, кремний, фосфор, сера, германий, мышьяк, селен, теллур, сурьма) и ряд соединений этих элементов. Обладают свойствами полупроводников и некоторые органические вещества. Молекулы органических полупроводников обычно содержат систему сопряженных π -связей. Внешнее воздействие, например освещение, вызывает возбуждение в системе π -связей, и это приводит к появлению электрических зарядов. К органическим полупроводникам относятся соединения с конденсированными ароматическими ядрами (нафталин, антрацен, пирен и т.д., а также их производные), молекулярные комплексы с переносом заряда, соединения с линейными цепочками, содержащие сопряженные связи, а также многие полимерные материалы. Именно они наиболее перспективны [105]. На их основе получают полупроводниковые материалы с заданным набором ценных свойств [106]. Эти материалы являются базой современной микроэлектроники: интегральных схем, транзисторов, тиристоров, клапанов и др. Полупроводниковые материалы применяются в лазерах и светодиодах (фотоприемниках), детекторах ядерного излучения, термохолодильниках, высокоточных термометрах, датчиках магнитных полей и т.д. Перспективной областью применения полупроводниковых материалов является солнечная энергетика.

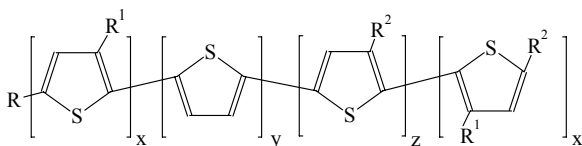
Очень интересны органические соединения (часто полимеры), обладающие металлической проводимостью. Их называют органическими («синтетическими») металлами, и значительная часть их представлена органическими соединениями серы. Например, типичным примером синтетического металла является полимерная серосодержащая структура — политиофентетрафтороборат



Синтетические металлы всё шире применяются в качестве неметаллических проводников. Модифицируя структуру этих полимерных молекул, можно придавать им новые ценные свойства, отсутствующие у истинных металлов, т.е. конструировать принципиально новые материалы и изделия. Синтетические металлы применяются еще и в качестве сверхпроводников, электродов в химических источниках тока, для записи и преобразования всевозможной информации и т.д.

В последние годы наблюдается лавинообразный рост информации о рассматриваемых материалах. В рамках этой книги рассмотрим лишь некоторые примеры.

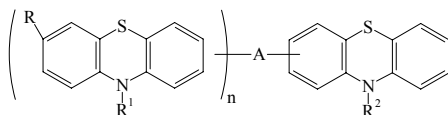
В американском университете Карнеги синтезированы новые политиофены, их блок-сополимеры и разработаны новые области применения для нужд полупроводниковой техники [107]. В Северозападном университете получены новые тиофеновые полупроводники n-типа [108]. Они представляют собой политиофены общей формулы



где R, R¹ и R² — водород, фтор, фторалкил и др.; x, y и z > 1.

Преимуществом таких материалов является их высокая термическая стабильность. Они предназначены для производства тонкопленочных транзисторов и печатных плат нового поколения.

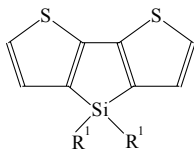
Разработан способ получения сопряженных олиго- и политиотиозинов для применения в качестве дырочных полупроводников [109]. Эти олигомеры и полимеры имеют общее строение



(где R, R¹ — водород, остатки ароматических или гетероциклических колец, алкенов, алкинов и др.; R² — водород, алкил, арил или гетерил; A — ароматический или гетероароматический цикл). Соединения этой структуры могут использоваться в каче-

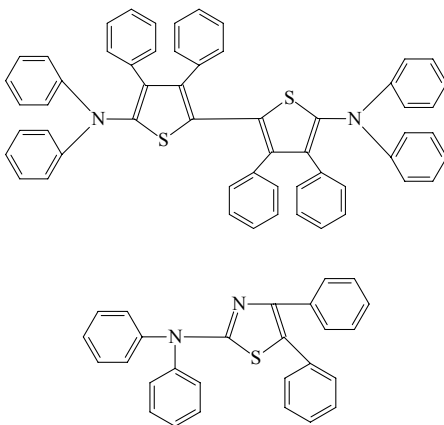
стве дырочных полупроводников в органических светодиодах и полевых транзисторах.

На факультете прикладной химии университета Хиросимы (Япония) изучено влияние сопряженных заместителей на оптические, электрохимические свойства и способность к переносу электронов в молекулах дитиофеносиланов структуры



где R и R¹ — водород, фенил (CH₃)₃Si–, 4–(CH₃)₃SiC₆H₄ и др. Интересно, что эти соединения, наряду с полупроводниковыми, обладают еще и электролюминесцентными свойствами [110]. Благодаря этому они перспективны в качестве альтернативных источников светового излучения.

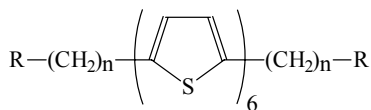
В исследовательском центре фирмы «Сименс А.-Г.» установлено, что некоторые арилированные моно- и бифункциональные 2-аминотиофены и 2-аминотиазолы строения соответственно



представляют собой новый вид органических полупроводников с дырочной проводимостью [111]. Положительные заряды («дырки»), ответственные за этот тип проводимости, возникают

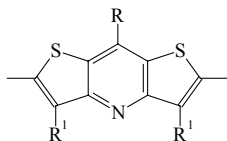
в результате электронных перемещений по сложной системе многочисленных двойных связей, с участием неподелённых электронных пар аминного азота и тиюфеновой серы.

Американская фирма «Ай-Би-Эм» запатентовала способ получения водорастворимых производных олигомерного гексатюфена

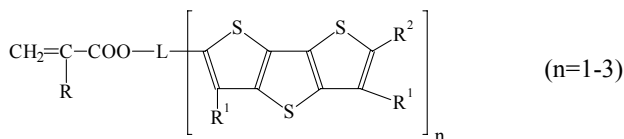


(где R — полярные группы: фосфо-, карбокси-, amino- и т.п.) и применения этих органических олигомерных полупроводников в качестве полупроводниковых каналов в тонкопленочных транзисторах [112].

В электрофотографических, электронных, оптических, электрооптических и электролюминесцентных устройствах в качестве органических переносчиков электрических зарядов предложено применять моно-, олиго- и полидитиенопиридины, содержащие в цепи звено общей формулы



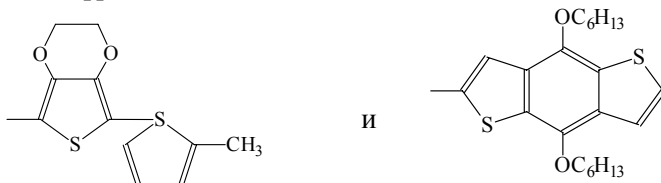
где R, R¹ и R² — водород, галоген, алкил или циклоалкил [113]. Та же фирма, в качестве частного случая, запатентовала тиено-тиофены с боковым полимеризуемым фрагментом



(где R — водород, Cl, CN, фенил или C₁–C₅–алкил; L — химическая связь или связывающая группа; R¹ — галоген или фторированный C₁–C₁₅–алкил; R² — водород, F, Cl, прямой или разветв-

ленный алкил или циклоалкил) для применения в оптических, электрооптических или электронных устройствах [114]. Естественно, в первую очередь по этому изобретению будут использоваться метакрилатные производные олигомерных тиенотиофенов.

К. Ширази и Т. Ямамото (Япония) осуществили синтез полимеров с м-фениленовыми звеньями в основной цепи и тиофеновыми фрагментами типов



в виде боковых заместителей [115]. Эти новые серосодержащие полимеры обладают свойствами органических ферромагнетиков с набором ценных характеристик для практического применения. Из приведенных выше немногих примеров видны большие возможности этого направления для развития самых перспективных отраслей современной техники.

1.9. Другие полимерные материалы

Кроме рассмотренных выше, к полимерным материалам относятся многочисленные клеи, герметики, смазки, компаунды, пленки, лаки и лакокрасочные материалы, искусственная кожа и другие. Кратко рассмотрим некоторые из них.

Клеи (адгезивы). Клеи бывают природные и синтетические, неорганические и органические. Природные клеи, в свою очередь, подразделяются на животные (например казеиновые) и растительные (на основе крахмала, натурального каучука и др.). Неорганические клеи также имеют разновидности: силикатные, фосфатные, керамические и другие. По неорганическим клеям имеется довольно старая, но не утратившая значения монография [116]. Наиболее важными являются органические синтетические клеи на основе полимеров и олигомеров (иногда мономеров). Это — эпоксидные, карбамидные, полиэфирные, поли-

уретановые, фенол–формальдегидные и другие синтетические клеи на основе олигомеров, полимеров и синтетических смол. Ассортимент таких клеев очень широк [117-122]. Столь же широка и область их применения: склеивание древесины, фанеры, пластмасс, металлов, керамики, стёкол, бумаги, ткани, кожи и т.д. Синтетические клеи используют при изготовлении конструкций в промышленности и быту, для приклеивания теплозащиты и теплоизоляции в авиации и ракетной техники, в производстве оптических изделий, мебели, в строительстве, в приборостроении и электронике, для соединения живых тканей в медицине, в производстве липких лент и нетканых материалов, для изготовления тары и упаковки, для переплета книг и альбомов, в производстве одежды и обуви и т.д. Высококачественные синтетические клеи получают на основе эпоксидов различных непредельных соединений. Для производства клеев перспективны и органические соединения серы. Например, запатентованы новые, отверждаемые под действием УФ-излучения, клеевые составы для изготовления цифровых универсальных дисков. Основу этих клеев составляют сульфиды, полисульфиды и другие серосодержащие соединения.

Герметики. Герметизирующие средства (герметики) предназначены для устранения зазоров в различных устройствах и конструкциях, через которые могут утекать жидкость или газ, являющиеся рабочими средами. По химической природе герметики — это вязкие жидкости или пасты, изготавливаемые на основе полимерных материалов. Их наносят на зазор, и они через какое-то время образуют твердый герметизирующий слой. Это происходит в результате отверждения (вулканизации) полимерной основы или просто по причине испарения растворителя. Известны герметики, которые не претерпевают на зазоре никаких изменений. Это — невысыхающие замазки.

Создание высококачественного герметика представляет собой сложную научно–техническую задачу, потому что к герметику предъявляется совокупность требований. Он должен быть прочным, эластичным, обладать хорошей прилипаемостью (адгезией) к материалу конструкции, способностью выдерживать низкие и высокие температуры, быть устойчивым к рабочей среде, не подвергаться действию влаги, света, атмосферного ки-

слорода и озона, не вызывать коррозии рабочей поверхности конструкции, обладать стойкостью к ионизирующим излучениям, иметь хорошие диэлектрические свойства и т.д. Кроме того, герметик должен отверждаться (вулканизироваться) при невысокой, лучше всего при комнатной температуре. При отверждении не должны выделяться токсичные летучие вещества, а сам процесс отверждения не должен быть длительным.

Основой большинства герметиков являются синтетические каучуки, причем наиболее подходят полисульфидные каучуки (тиколы). Таким образом, проблема создания герметиков в значительной мере связана с успехами химии органических соединений серы. Полисульфидные герметики применяются для герметизации соединений в кабинах, приборных отсеках самолетов и ракет, кузовах и бензобаках автомобилей, водонепроницаемых переборках и отсеках подводных лодок и надводных судов. Кроме того, герметики служат при уплотнении соединений трубопроводов, ликвидации протечек в нефтехранилищах, при защите от воды и механического воздействия деталей приборов в электронике и радиотехнике. Герметики часто используют в качестве клеев и замазок.

Интересное и практически важное направление связано с жидкими углеводородными каучуками [123]. Особенно перспективны жидкие эпоксицированные каучуки. Они являются основой высококачественных герметиков, клеев, заливочных составов, коррозионностойких покрытий, эмалей для изделий микроэлектроники, электротехники, строительства и т.д. [124–126]. Дополнительные возможности открывает введение в структуру эпоксицированных жидких каучуков аминогрупп. Такие аминированные жидкие эпоксидные каучуки перспективны для использования в лакокрасочной и резино-технической промышленности. Интересны и латексы сополимеров различных виниловых и акриловых мономеров, например латексы полифункциональных сополимеров бутадиена и стирола с акрилатами [127]. Эти разработки велись в Ярославском государственном техническом университете с целью создания новых клеев, герметиков и светочувствительных полимерных композиций. Последние пригодны для применения при записи и обработке голографической информации. В Казанском государственном

технологическом университете выполнена интересная диссертация по получению и исследованию герметиков на основе модифицированных полисульфидных олигомеров [127]. Исследования и разработки в этой области активно ведутся и за рубежом. Одно из недавних изобретений по созданию новых эффективных герметиков принадлежит японской фирме «Идэмицу» [128]. Эта фирма разработала полимерные композиции на основе полиариленсульфидов для герметизации (капсулирования) деталей микроэлектроники.

По составу и применению к герметикам близки разного рода мастики и замазки. Их применяют для отделочных работ в строительстве, ремонтных работ, защитных покрытий и многих других целей. Они находят широкое применение в быту [129].

В отдельную группу выделяют компаунды — специальные составы, предназначенные для заливки или пропитки деталей электронной, радио- и электроаппаратуры с целью электроизоляции, защиты от внешней среды и механических воздействий. Основой компаундов также являются полимерные материалы [130].

Пленки и пленкообразователи. Пленки (почти исключительно — полимерные) представляют собой тонкие, обычно не более 0,5 мм, слои полимеров, как правило синтетических. Изготовление пленок осуществляют различными способами по специальной и довольно сложной технологии, основы которой описаны в фундаментальной, хотя и несколько устаревшей, монографии [131]. Пленкообразователи — это полимеры или олигомеры, которые при нанесении тем или иным способом на твердую поверхность образуют твердые пленки. Являются основой всех лакокрасочных материалов [132–133].

При изготовлении пленок используются различные полимеры: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиамиды, полиуретаны и др. Широкое распространение получили многослойные пленки из синтетических полимеров [134]. Такие пленки получают соединением обычных однослойных пленок между собой или с бумагой, фольгой, тканью при помощи специальных клеев.

Пленки должны обладать комплексом ценных свойств: прозрачностью, прочностью, термо- и морозостойкостью, низкой

газопроницаемостью, жиро- и маслостойкостью, водостойкостью (а специальные пленки — и стойкостью ко многим химическим веществам), нетоксичностью и т.д. Для производства высококачественных пленок применяются и полимеры на основе органических соединений серы. Полисульфоновые и полиэфирсульфоновые пленки обладают, наряду с перечисленными выше качествами, еще и высокой термической и радиационной стойкостью. Они могут использоваться в диапазоне температуры от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+130\text{ }^{\circ}\text{C}$. А пленки из полифениленсульфидов могут выдерживать и более высокую температуру, в связи с чем применяются в изделиях специальной техники.

Благодаря своим уникальным ценным свойствам, пленки применяются во многих отраслях современной техники. Одно из самых важных применений — для электроизоляции проводов, кабелей, обмоток трансформаторов и других электрических машин, в качестве диэлектриков для конденсаторов. Пленки применяются для изготовления кино-, фото- и рентгеновских пленок, магнитных носителей информации. Они незаменимы в пищевой промышленности, торговле и быту: упаковка пищевых продуктов, товаров широкого потребления, жидких и сыпучих парфюмерно-косметических и химических товаров. Трудно представить повседневную жизнь без уже привычных полиэтиленовых пакетов. Полистирольные пленки применяются в качестве облицовочного материала для панелей холодильников. Полипропиленовые пленки используют для укрытия теплиц.

Пленкообразователи бывают природные (например высыхающие растительные масла) и синтетические (типа перечисленных выше полимеров для пленок). К настоящему времени последние доминируют. Их наносят на твердую поверхность различными способами, чаще всего в виде растворов. Требования к свойствам пленкообразователей во многом аналогичны таковым для пленок. Сходны и области их применения.

Бытовые клеи и родственные материалы. Бытовые клеи характеризуются рядом особенностей и специфических требований. Они должны быть по возможности универсальными, быстро и прочно склеивать материалы при мягких условиях применения (комнатная температура и атмосферное давление), не выделять пахучих и токсичных летучих компонентов, быть без-

вредными для человека и домашних животных, быть недорогими и доступными для производства и розничной продажи в достаточном количестве. Для обеспечения этих требований в бытовые клеевые составы вводят различные добавки: наполнители, отвердители и ускорители отверждения, стабилизаторы, пластификаторы, консерванты и т.д. Разнообразны и формы применения бытовых клеев: порошки, пленки, липкие ленты, пасты, жидкости, эмульсии, суспензии, аэрозоли и др.

Для применения в быту издавна используют неорганические клеи, например, силикатные. Традиционная область их применения — канцелярские работы (склеивание бумаги, картона и пр.). Но неорганические клеи пригодны и для склеивания стекла, керамики, асбеста и др. Столь же привычны для бытового применения и природные клеи — животные (обычно казеиновые) и растительные (чаще всего на основе крахмала). Весьма распространен казеиновый канцелярский клей. Он нетоксичен, эффективен и не горит. Крахмальные клеи и до сих пор еще используются для склеивания бумаги, приклеивания обоев. Для мелкого ремонта обуви в бытовых условиях применяют резиновые клеи — растворы натурального каучука в бензине.

В настоящее время усиливаются тенденции к применению в быту разнообразных синтетических клеев, которые быстро вытесняют вышеупомянутые традиционные средства. Возможности синтетических клеев гораздо шире, а их свойства можно легко и целенаправленно изменять. Весьма популярны эпоксидные клеи. Главное их достоинство — универсальность. Эти клеи получают на основе эпоксидных смол. В столярных работах часто применяют дешевые карбамидные клеи, получаемые на основе синтетических мочевино-формальдегидных смол, а также полиэфирные клеи на основе олигоэфиракрилатов.

Для переплетения книг и альбомов часто применяют полиамидные и полиакриловые клеи, для ремонта одежды — поливинилацетатные клеи, для склеивания кожи и замши — поливинилхлоридные клеи, для производства бытовых липких лент — полиолефиновые клеи и т.д. Одним из лучших универсальных бытовых клеев является импортный универсальный клей «Момент». Он разработан фирмой «Хенкель» (Германия), а его производство налажено ОАО «Хенкель-Эра» в г. Тосно Ленинград-

ской области, по лицензии «Хенкель». Это — клей на синтетической полимерной основе, предназначенный для склеивания в различных сочетаниях дерева, металла, поливинилхлорида, кожи, резины, войлока, декоративно-слоистых пластиков, стекла, керамики, фарфора. Но его нельзя использовать для склеивания посуды, предназначенной для приготовления и приема пищи (клей довольно токсичен). Еще один недостаток этого клея — горючесть.

В быту широко применяются материалы, которые не являются клеями, но, так или иначе, родственны клеям по характеру применения. Они предназначены для соединения и скрепления различных деталей и узлов, а также для усиления сцепления и фиксации покрытий с твердой поверхностью. Это всевозможные грунтовки, шпатлевки, замазки, мастики и др.

Грунтовки — это материалы для нижних слоев лакокрасочных покрытий, обеспечивающие их прочное сцепление с окрашиваемой поверхностью. Основой грунтовок являются природные и синтетические пленкообразующие полимерные материалы: смолы (полиэфирные, эпоксидные и др.), эфиры целлюлозы, поливинилацетаты и т.д. Существуют грунтовки по металлам, по дереву, тканям, штукатурке, кирпичу, бетону и др. В качестве примера можно упомянуть грунтовку «Старатели». Это универсальная проникающая грунтовка, с антисептическими добавками. Предназначена для обеспечения лучшей адгезии наносимых материалов (красок, шпатлевок, клеев) к основам из штукатурки, бетона и кирпича, а также для придания прочности поверхностям и уменьшением расхода лакокрасочных материалов. Химической основой этой грунтовки являются акриловые полимеры. Грунтовку наносят кистью, валиком или краскопульт-разбрызгивателем при температуре от 5 до 30 °С. Изготовитель этой грунтовки — ООО «Старатели» (г. Лыткарино, Моск. обл.).

Шпатлевки (шпаклевки) — это лакокрасочные материалы, которые используют для выравнивания (шпатлевания) шероховатостей, заделки трещин, выбоин, пазов и других дефектов твердой поверхности перед окрашиванием. Основой шпатлевок, как и грунтовок, являются полимерные пленкообразователи. К ним добавляют различные наполнители, пигменты и растворители. Известны клеевые, масляные, лаковые и другие шпатлев-

ки. В состав шпатлевок могут входить еще и отвердители, стабилизаторы, ПАВ, пластификаторы и другие компоненты. В некоторые шпатлевки непосредственно перед применением вводят отвердители. Примером является отечественная масляно-клеевая шпатлевка ООО «Барельеф-Строй» (Москва). Её используют для заполнения пор, неровностей, трещин и для выравнивания поверхностей (бетонных, гипсовых, оштукатуренных, деревянных, асбоцементных, картонных и др.) стен, перегородок и потолков во внутренних помещениях, подлежащих окраске эмалями, масляными, вододисперсионными красками, а также под оклейку обоями. Продолжительность высыхания 24 часа. В состав этой шпатлевки входят олифа, карбонат кальция (мел), эмульгатор, загуститель, консервант.

Замазки используют в работах по остеклению, строительству, ремонту, отделке, футеровке. Замазки бывают отверждающиеся, неотверждающиеся и клеящие. Отверждающиеся замазки представляют собой пасты из мела (до 80 % масс.) и связующих (олифа и др.). Эти пасты затвердевают в течение 1-5 недель и после этого не растрескиваются и не крошатся. Такие замазки чаще всего применяют при остеклении оконных проёмов. Неотверждающиеся замазки остаются вязкими, практически не высыхают. Они содержат парафин, канифоль, растительные масла. Клеящие замазки (их иногда называют мастиками) служат для заделывания щелей и трещин в полах, плитусах, оконных рамах, а также для уплотнения швов, стыков и для герметизации соединений в радиоэлектронной аппаратуре и различных приборах. Клеящие замазки применяют и в химических лабораториях для скрепления стеклянных, пластмассовых и металлических деталей. Хорошо известна химикам «менделеевская замзка», применяемая в расплавленном виде. В ее состав входят 100 массовых частей канифоли, 25 м.ч. воска, 40 м.ч. пемзы или охры и 0,1 м.ч. олифы.

Мастики — это химические материалы для работ по строительству, ремонту, отделке и футеровке, а также для защиты от коррозии, улучшения внешнего вида и продления срока службы изделий. Для ухода за паркетными полами применяют восковые мастики. Они состоят из 30 % воска или парафина, 67 % растворителя (чаще всего скипидара) и полиметилсилоксана (до 3 %).

В случае окрашенных деревянных полов или линолеума используют разбавляемую водой (обычно 1:8) мастику, состоящую из воска или стеарина, ПАВ и красителей. Для натирки полов используют также водоэмульсионные мастики. В их состав вводят полимеры, позволяющие получать твердые блестящие пленки, устойчивые к воде. Известны также клеящие мастики, иногда называемые замазками. По сравнению с клеями эти мастики обладают повышенной вязкостью и содержат различные наполнители. Для футеровки химической аппаратуры, работающей в кислой или щелочной среде, применяют полимерные мастики: фенольные, полиэфирные, эпоксидные, полиуретановые и др. В строительстве для кровельных работ часто применяют мастики на основе битумов и дёгтя с различными наполнителями. Для укладки на полы керамической плитки служат цементно-песчаные мастики. В их состав входят полимеры. Пример состава такой мастики: 60 % песка, 20 % портландцемента и 20 % карбоксиметилцеллюлозы в виде 3 %-ного водного раствора. Для приклеивания к полам линолеума применяют, в частности, мастику следующего состава: 25 % хлоропренового каучука, 25 % каолина, 20 % этилацетата, 20 % бензина и 10 % инденкумароновой смолы.

Смазки. Под этим коротким термином часто понимают разного рода смазочные материалы: смазочные масла, вязкие (пластичные) смазочные средства, смазочно-охлаждающие жидкости, твердые смазки [135]. Комплекс свойств смазочных материалов обеспечивает снижение трения между трущимися деталями машин, уменьшение износа, предотвращение задиров и другой порчи трущихся поверхностей. Чем жестче режим эксплуатации (высокая температура, высокая механическая нагрузка и т.д.), тем выше требования к качеству и комплексу свойств смазок. Это обеспечивается введением в состав смазок тех или иных модификаторов — присадок. Они будут рассмотрены отдельно.

Смазочные масла — важнейшая разновидность смазочных материалов. Смазочные масла бывают растительные, животные, нефтяные и синтетические. Обычные растительные масла (подсолнечное, льняное, конопляное и другие) общеизвестны. Из

животных масел чаще всего используются касторовое и костное масла.

Более важна классификация смазочных масел по назначению: моторные (автолы, газотурбинные и т.п.), трансмиссионные, приборные, редукторные, технологические, консервационные, медицинские, парфюмерные и другие масла. Важнейшими эксплуатационными характеристиками смазочных масел являются смазывающая эффективность, вязкость, термическая стабильность, низкотемпературные свойства, антикоррозионные свойства, моющая способность, совместимость с материалом изделия, способность отработавшего масла к регенерации и т.д. Иногда смазка должна обладать сугубо специальными свойствами. Например, фирма «Ай-Би-Эм» (США) создала электропроводящую смазку, не содержащую железа и предназначенную для использования в дисководах компьютеров и других электронных приборов [136]. В основе смазки лежит сополимер 1-децена с SO_2 в молярном соотношении 1:1. Готовый состав содержит 33 % этого сополимера, 66 % толуола и 1 % присадок. Есть и другие примеры, но их рассмотрение выходит за рамки книги.

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) применяют с целью снизить трение при обработке металлов резанием, уменьшить износ режущего инструмента и охладить его в процессе работы, смыть стружку и предотвратить коррозию [137]. В качестве СОЖ используют жидкие нефтепродукты, водные растворы электролитов и различные эмульсии. Для повышения эффективности СОЖ добавляют присадки, главным образом поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Лаки и лакокрасочные материалы. Лаки — это растворы пленкообразователей в воде или, чаще, в органических растворителях. Лаки наносят на поверхность изделия с помощью кисти, распылителя, налива и пр. Цель нанесения — отделка, улучшение внешнего вида, защита от коррозии или другого нежелательного внешнего воздействия и т.д. Лаки бывают мебельные, консервные, электроизоляционные и др. Для эффективного действия лаки должны иметь подходящую вязкость, растекаемость по поверхности, скорость высыхания (отверждения), нетоксичность и другие необходимые характеристики. Лакокрасочные

материалы — это широкое понятие, включающее собственно лаки, а также краски, грунтовки, шпатлевки и пр. Важнейшим видом лакокрасочных материалов являются разнообразные *лакокрасочные покрытия*. Они образуются в результате пленкообразования (высыхания, отверждения) лакокрасочных материалов, нанесенных тем или иным способом на поверхность конструкции или изделия. Важнейшее назначение лакокрасочных покрытий — защита материалов от разрушения (металлов — от коррозии, дерева — от гниения, пластмасс — от нежелательного атмосферного влияния) и декоративная отделка поверхности. Качественные лакокрасочные покрытия могут обладать такими свойствами, как атмосферостойкость, водостойкость, масло- и бензостойкость, химическая стойкость, термостойкость, морозостойкость, электроизолирующая способность, светоотражающая способность, способность к люминесценции, огнезащитная способность, звукоизолирующая способность и др.

Лакокрасочные покрытия изготавливают из различных лакокрасочных материалов и классифицируют по свойствам соответствующих пленкообразователей (битумные, полиэфирные, эфирцеллюлозные, полиуретановые, и др.). При получении лакокрасочных покрытий широко используют и различные масла (олифы, масляные краски и пр.). Применение лакокрасочных покрытий охватывает все отрасли народного хозяйства, они широко применяются в быту. Мировое производство лакокрасочных материалов исчисляется десятками миллионов тонн ежегодно.

Большинство лакокрасочных покрытий являются многослойными. Каждый слой выполняет свою функцию: нижний слой — это грунтовка, обеспечивающая адгезию; промежуточный слой — шпатлевка, обеспечивающая выравнивание поверхности и наружный слой — собственно лакокрасочное покрытие с целью отделки и защиты изделия. Нанесение лакокрасочного покрытия — это сложный технологический процесс, который тем сложнее, чем больше задач это покрытие должно выполнять [139].

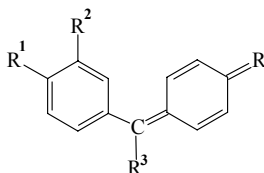
Основой лакокрасочных материалов, естественно, являются красители, природные или синтетические. В наши дни природные красители утратили былое значение и уступили место син-

тетическим. Но они и до сих пор применяются в пищевой и парфюмерной промышленности.

Синтетические красители весьма многообразны. Достижения современной химической науки и технологии позволяют синтезировать и выпускать в промышленном масштабе сложные по строению органические красители, обладающие заданным комплексом ценных свойств. Цвет красителя обусловлен наличием в его молекуле хромофорной системы — совокупности сопряженных кратных связей и различных функциональных групп. Последние выполняют и другие функции: способность растворяться в водных (группы SO_3H , COOH , NH_2 и др.) и неводных (додецил, третбутил и пр.) средах, химически связываться с окрашиваемым материалом (дихлортриазиновые, сульфоновые и другие группы), образовывать комплексные соединения с металлами (орто-расположенные гидроксильные, карбоксильные и другие заместители). Таким образом, современный синтетический краситель — это в полном смысле слова наукоёмкий продукт. Создаваемая им окраска должна быть устойчива к различным воздействиям как в условиях последующей переработке, так и при эксплуатации. Окрашенное изделие должно выдерживать обработку горячей водой и паром, действие высоких температур, различные погодные условия, действие света, атмосферного кислорода и озона, морской воды, сохраняться при стирке и глажении, трении в сухом и мокром состоянии и т.д.

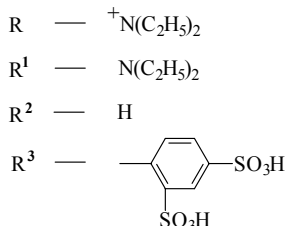
Существует многоплановая классификация синтетических красителей по их техническим свойствам, по растворимости в воде и неводных растворителях, по природе окрашиваемых материалов, по способам крашения, по химическому строению. Мы кратко коснемся лишь химической классификации.

Арилметановые красители содержат в молекулах фрагменты арил метанов типа

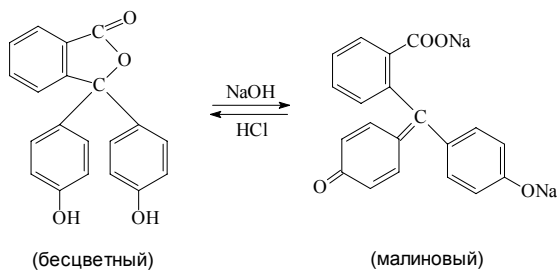


(R, R¹, R² и R³ — различные заместители, среди которых могут быть и сульфогруппы).

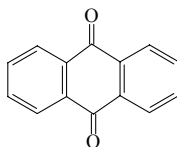
Например, в случае следующих заместителей:



получается ярко-голубой краситель, пригодный для приготовления чернил и типографских красок. К этой же химической группе красителей относится и хорошо известный химикам-аналитикам фенолфталеин — индикатор, бесцветный в кислой и нейтральной средах и малиновый в щелочной среде:

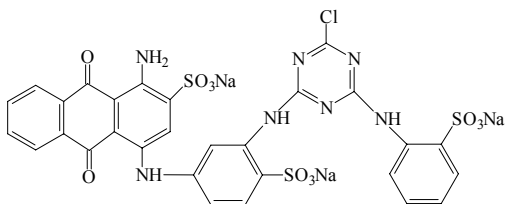


Антрахиноновые красители содержат в молекулах фрагмент антрахинона. Они относятся к числу наиболее распространенных. Сам антрахинон



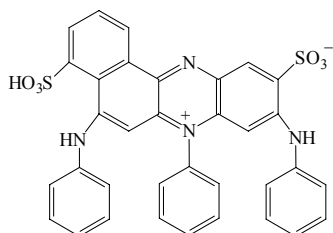
имеет желтую окраску. Вводя в его молекулу различные заместители (алкил-, amino-, окси-, алкокси- и др. группы), изменяя их количество и взаимное положение, можно в широких пределах варьировать цвета и оттенки красителей. В качестве заместителей в молекулу антрахинона вводят и сульфогруппы. На-

пример, антрахиноновый краситель сложного строения с тремя сульфогруппами (в виде натриевой соли)

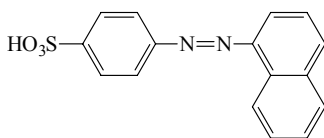


имеет синий цвет и используется для окраски хлопка [140]. Обращает на себя внимание особенность расположения сульфогрупп: две из них расположены в орто-положении к аминному азоту, а третья — в мета-положении. Вообще, малейшие нюансы химического строения могут сильно повлиять на свойства продукта.

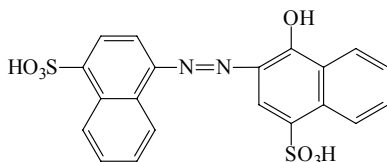
Азиновые красители — это производные 1,4-диазина (пиразина), конденсированного с кольцами бензола или нафталина. В качестве заместителей содержат фенильные, фениламинорные группы, а также сульфогруппы. Наличие сульфогрупп характерно для очень многих красителей — эти группы обеспечивают растворимость красителя в воде и полярных органических растворителях (ацетон, бутанол, целлозольвы и др.). Кроме того, сульфогруппы повышают вероятность химического связывания красителя с окрашиваемым материалом, что иногда имеет большое значение для устойчивости окрашивания. Примером азинового красителя является «кислотный голубой» формулы



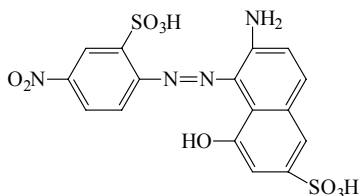
Азокрасители содержат в молекулах одну или нескольких азогрупп $-N=N-$, связывающих между собой фрагменты ароматических или гетероароматических соединений. Примеры азокрасителей:



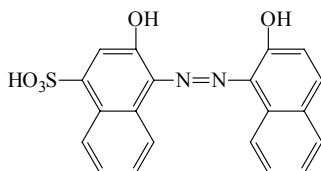
"кислотный оранжевый"



"кислотный красный"



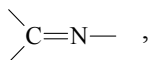
"кислотный фиолетовый"



"кислотный черный"

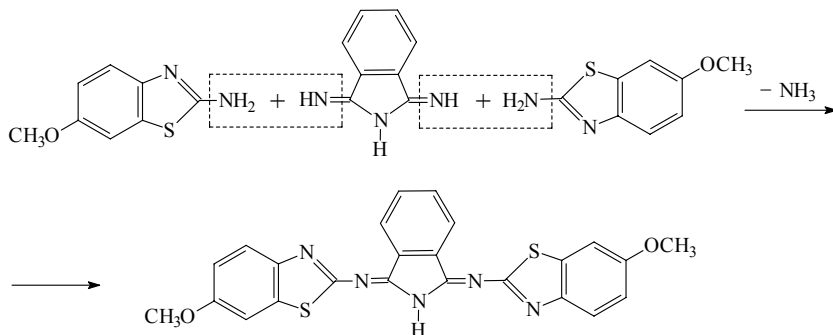
В этот тип красителей входят представители всех цветов и оттенков. На долю азокрасителей приходится более половины всех производимых красителей. Применяются для крашения тканей, кожи, бумаги, пластмасс, резин, при изготовлении цветных карандашей и т.д. [140,141].

Азометиновые красители содержат в молекулах азометиновый фрагмент



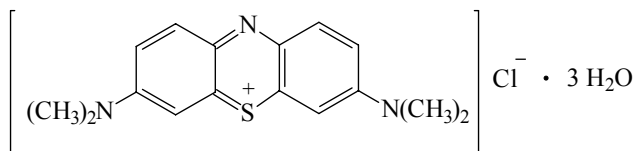
входящий в систему сопряженных двойных связей. Например, из 1 моль 1,3-дииминоизоиндолина и 2 молей 2-

амино-6-метокси-бензотиазола при нагревании получают азометиновый красный пигмент:



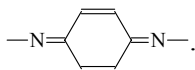
Пигменты такого типа служат основой многих лакокрасочных материалов [142].

Тиазиновые красители содержат в молекулах тиазиновый фрагмент, как например в «метиленовом голубом»:

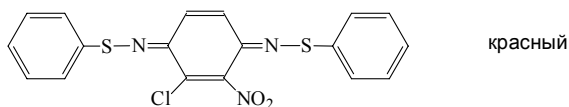
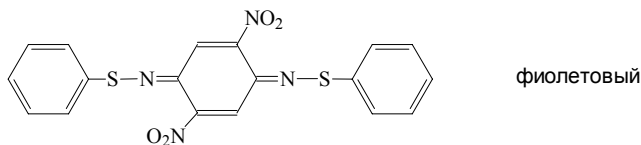
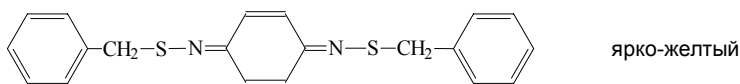


Этот краситель, который еще называют «метиленовой синью», относится по химическому строению к сульфониевым солям. Является тиазиновым красителем и применяется для изготовления цветных карандашей, окрашивания бумаги и в качестве аналитического реагента для спектрофотометрического определения многих веществ. Кроме того, метиленовый голубой является лекарственным антисептическим средством.

Хинониминовые красители содержат в молекулах фрагмент пара-хинонимина

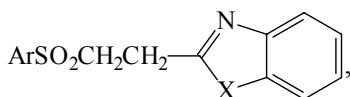


Некоторые красители этой группы содержат в молекулах сульфидную серу:



Сказанное выше далеко не исчерпывает большой самостоятельной темы о красителях. Мы лишь слегка коснулись ее в том плане, что красители являются составной частью синтетических лакокрасочных (часто — полимерных) материалов (таблица 3). Для более подробного ознакомления можно рекомендовать хорошую переводную монографию [142].

В нашей стране работает много заводов по выпуску лакокрасочной продукции. Крупные предприятия есть и в Ярославле. В творческом сотрудничестве с заводчанами работает отраслевая и вузовская наука. В Ярославском государственном техническом университете синтезированы новые органические соединения серы, перспективные для применения в производстве лакокрасочных материалов. К ним относятся, например, новые замещенные бензимидазолы, оксазолы и триазолы типа



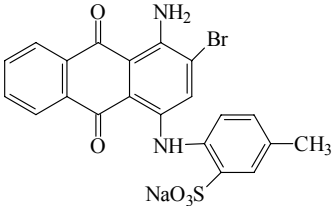
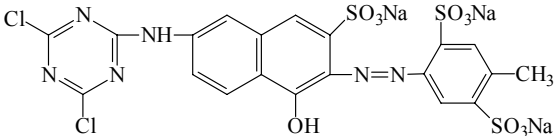

где X — группы NH, O или S [143].

Интересные исследования и разработки по созданию новых лакокрасочных материалов ведутся в ЯГТУ под руководством профессора И.В. Голикова. В частности, синтезированы и изучены полимеры диоксоланметакрилатов [144]. Они пригодны для использования в производстве лакокрасочных покрытий, органических стекол и других изделий оптического назначения.

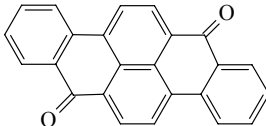
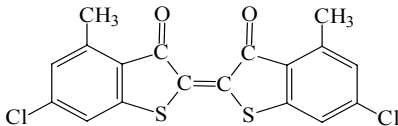
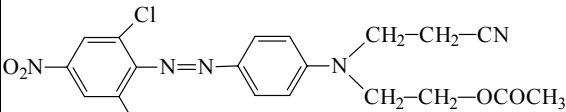
Таблица 3. Некоторые красители для волокон, тканей и нетекстильных материалов

Класс красителя	Название торговой марки	Формула	Окрашиваемые волокна и ткани	Цвет раствора
1	2	3	4	
Прямые	Прямой желтый светопрочный К		Хлопчатобумажные ткани и вискозные волокна из водных растворов в присутствии электролитов	Яркожелтый
	Прямой красный светопрочный С		То же	Красный

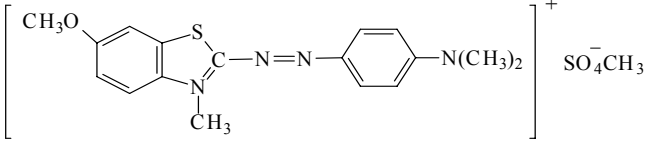
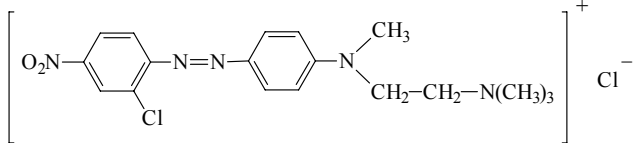

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5
Кислот- ные	Кислотный чисто- голубой		Шерсть и по- лиамидные волокна	Си зел отт
Актив- ные (реактив- ные)	Активный ярко- оранжевый КХ		Хлопчатобу- мажные, льня- ные и вискоз- ные ткани	Ор вы
	Активный ярко-		Хлопчатобу- мажные, льня-	Си

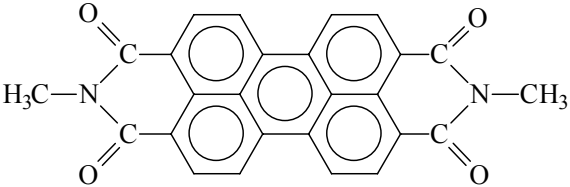
Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5
Кубовые	Кубовый золотисто– желтый ЖХ		Хлопчатобу- мажные, льня- ные и вискоз- ные ткани	Желтые
	Тиоиндиго ярко–розовый Ж		То же	Розовые
Диспер- сные	Дисперсный желто- коричневый ПЭФ		Ацетатные, полиэфирные и полиамид- ные волокна	Желтые, кор- ичневые

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5
Катионные	Катионный синий 2К		Полиакрилонитрильные волокна	Си
	Катионный красный 2С		Полиакрилонитрильные волокна	Кр
Пигменты	Пигмент желтый 4К		Нетекстильные материа-	Же

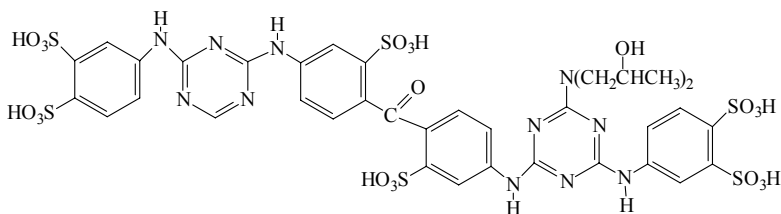
Окончание таблицы 3

1	2	3	4	
Пигменты	Пигмент бордо периленовый	 <chem>CN(C(=O)c1ccc2c(c1)ccc3c2c4ccc5c3c(=O)N(C)C(=O)c6ccc7c(=O)N(C)C(=O)c8ccc9c7ccc5c98)c4</chem>	Нетекстильные материалы поверхностным крашением и полимеры в массе для полиграфии	Бордо

Из других полимерных материалов нельзя не упомянуть об оптических отбеливателях, искусственной коже и композиционных материалах.

Оптические отбеливатели — это органические соединения, обычно серосодержащие, обладающие способностью поглощать УФ-составляющую солнечного света и преобразовывать ее в видимый свет, преимущественно в голубой части спектра. При этом возникает флуоресценция, придающая материалу белизну. Оптические отбеливатели намного превосходят по эффективности традиционные химические отбеливатели (хлор, перекись водорода) или ультрамарин, называемый в быту «синькой». Оптические отбеливатели применяют в виде добавок к моющим средствам при стирке, а также для отбеливания хлопка, шерсти, шелка, бумаги, кожи, меха, искусственных и синтетических волокон, пластмасс, лаков, воска, жиров и т.д. Не будучи сами по себе полимерами, они применяются в виде добавок или в сочетании с полимерными материалами. Поэтому они и рассматриваются в этой главе. Введение некоторых оптических отбеливателей в полимерные материалы повышает устойчивость последних к разрушающему действию УФ-радиации.

По химической природе оптические отбеливатели относятся к ароматическим и гетероциклическим соединениям с развитой системой сопряженных двойных связей, которая и является люминесцентным хромофором. Большинство оптических отбеливателей — производные стильбена [145]. Промышленное производство оптических отбеливателей существует в России, Германии, Польше, Болгарии, Англии, США, Японии и других странах. Наиболее интенсивные исследования и разработки по новым видам оптических отбеливателей ведутся в Японии. Так, сравнительно недавно японская фирма «Ниппон Кагаку» запатентовала в Европе эффективное средство для оптического отбеливания целлюлозы, бумаги и хлопчатобумажных тканей [146]. Этот оптический отбеливатель представляет собой многофункциональную ароматическую полисульфокислоту (или ее соли):



Эта сложная молекула содержит люминесцентный хромофор, образованный девятнадцатью сопряженными двойными связями и четырьмя неподеленными электронными парами аминного азота. Является производным бис-(фениламино-1,3,5-триазиниламино)-транс-стильбена с шестью сульфогруппами, обеспечивающими водорастворимость. Наличие ди-(2-гидроксипропил)аминогруппы в качестве заместителя при одном из триазиновых колец усиливает поверхностно-активные свойства системы. В целом это изобретение является прекрасным примером целенаправленного создания наукоёмкого химического продукта с заданным комплексом ценных свойств. Думается, продолжение исследований в этом направлении приведет к еще более интересным результатам.

Кожа бывает натуральная и искусственная. Натуральная кожа изготавливается из шкур животных по специальной технологии [147]. Она высоко ценится за красивый внешний вид, прочность, долговечность, за теплозащитные и другие ценные качества. Что касается *искусственной кожи*, то она является полимерным материалом, которому можно придавать жиро-, масло-, огнестойкость и другие особые свойства, отсутствующие у натуральной кожи. Искусственная кожа дешевле, так как ее производство может быть организовано поточным методом с высоким уровнем механизации и автоматизации. Искусственная кожа состоит из волокнистой основы (ткань, трикотаж, нетканый материал, бумага, и пр.) с нанесенным на нее полимерным покрытием, например каучуковым, полиамидным, поливинилхлоридным, полиуретановым и т.д. Такая искусственная кожа является мягкой и применяется в швейной, кожгалантерейной, полиграфической, обувной и других отраслях промышленности.

В обувной промышленности из мягкой искусственной кожи изготавливают верх, подкладку и другие внутренние детали обуви.

Жесткая искусственная кожа типа картона изготавливается проклеиванием различного волокна латексами полимеров, с последующей сушкой и обработкой на специальных машинах по такой же технологии, как в бумажно–картонном производстве. Из такой кожи делают жесткие части обуви (стелька, задники и др.), дорожные сумки, чемоданы и аналогичные изделия.

Разновидностями искусственной кожи являются и синтетические подошвенные материалы для изготовления подошв, каблучков, набоек обуви. Это — формованные или штампованные детали из резины, формованные детали из полиуретанов, поливинилхлорида, полиамидов, полипропилена и т.д.

В заключение этого раздела кратко рассмотрим **композиционные материалы** (композиты), т.е. многокомпонентные материалы, состоящие из какой-либо основы, армированной наполнителями из волокон, тонкоизмельченных частиц и т.д. Основа может быть полимерной, металлической, углеродной, керамической. Ее иногда называют матрицей. Подбирая состав матрицы и наполнителя, можно целенаправленно получать материалы с нужными свойствами: армированные пластики, стеклопластики, углепластики, органопластики и другие. Некоторые композиты с волокнистыми наполнителями и полимерными матрицами превосходят по прочности металлы и сплавы. Более того, они могут превосходить металлы по усталостной выносливости, термостойкости, вибростойкости, ударной вязкости и другим важным конструкционным характеристикам. Например, жаропрочные сплавы никеля, армированные полимерными волокнами, могут работать при температуре выше 1300 °С. Наиболее доступны для использования в технике полимерные композиционные материалы. Они широко применяются в химической, текстильной, горнорудной, металлургической промышленности, на транспорте и пр. Уникальные свойства композиционных материалов делают их незаменимыми для применения в некоторых изделиях специальной техники [149].

1.10. Реагенты для производства и улучшения свойств полимерных материалов

Известно много веществ, неорганических и органических, которые, не будучи полимерами, являются неотъемлемой составной частью тех или иных полимерных материалов. Они вводятся в качестве добавок на стадии получения полимерного материала и либо вызывают нужный процесс, либо улучшают полезные свойства материала. Среди этих веществ много органических соединений серы. Рассмотрим некоторые из них.

Инициаторы и ускорители вулканизации. Выше уже упоминалось о вулканизации — процессе превращения каучука в резину. Вулканизацию вызывают добавки в резиновую смесь специальных инициаторов (агентов вулканизации). Их перечень довольно велик. Традиционным агентом вулканизации является сера. Серную вулканизацию широко применяют для получения резин общего назначения на основе диеновых каучуков — полибутадиена, полиизопрена, сополимеров диенов с другими мономерами. Такую вулканизацию используют в производстве автомобильных камер и покрышек, многих резино-технических изделий, обуви [150, 151].

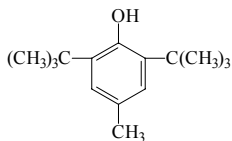
Наряду с серой в резиновую смесь обычно вводят ускорители вулканизации [152]. Наиболее широко используются органические соединения серы — замещенные тиазолы, сульфенамиды, тиурамы, дитиокарбаматы и ксантогенаты.

При получении резин специального назначения в качестве агентов вулканизации применяются органические пероксиды, синтетические смолы, полигалогенпроизводные углеводов, диамины, полиолы, нитрозосоединения и др. Ведутся научные исследования и технологические разработки по вулканизации под действием радиации и других физических факторов.

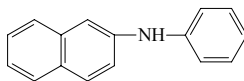
Модификаторы. Многие вещества, добавляемые в небольших количествах к полимерному материалу, приводят к повышению его устойчивости в процессе эксплуатации и улучшению других рабочих свойств (механизм действия многих таких модификаторов остается невыясненным). В частности, модификация позволяет придавать полимерным материалам повышенную прочность, долговечность в работе, устойчивость к атмосфере-

ным воздействиям, повышенную окрашиваемость, гидрофильность или гидрофобность, совместимость с другими полимерными материалами и т.д. Это относится и к резинам. Для иллюстрации можно назвать некоторые модификаторы резин, найденные в Ярославском политехническом институте (ныне — техническом университете). Введение 4,4'-дихлордифенилсульфона в количестве 0,5–1,5 % в резиновую смесь на основе цис–полиизопренового каучука повышает ее стойкость к подвулканизации и в 1,5 раза снижает истираемость получаемой резины [152]. Введение 3,3'-дихлор-4,4'-димеркаптодифенилсульфона в количестве 3–5 % в резиновую смесь на основе хлоропренового каучука существенно повышает сопротивление тепловому старению, а также увеличивает динамическую выносливость при знакопеременной нагрузке на изгиб [153]. Еще одним модификатором резин на основе хлоропренового каучука является 4,4'-бис-(пара-аминофенокси)-дифенилсульфон. Он повышает стойкость к подвулканизации и выносливость при многократной деформации, а также снижает остаточную деформацию резины [154].

Антиоксиданты и стабилизаторы. Антиоксиданты (противоокислители) замедляют процесс окисления полимерного материала, сопровождающийся ухудшением его полезных свойств. В более широком смысле говорят о стабилизаторах — добавках к полимерному материалу, замедляющих его «старение» и сохраняющих его полезные свойства. Часто эти термины являются синонимами. Традиционными антиоксидантами являются замещенные фенолы, нафтолы, амины и аминифенолы. Их относят к типу ингибиторов термоокислительной деструкции полимерных материалов: они предотвращают их разрушение в условиях возможного окисления при высоких температурах. Примерами таких антиоксидантов являются «ионол» и «неозон Д»



2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол
(ионол)



N-фенил-2-нафтиламин
(неозон Д)

Активными стабилизаторами являются нитроксильные радикалы



органические сульфиды, фосфиты и др. [155,156]. Важную роль играют и органические соединения серы. В ярославском НИИ-ИМСК (ныне ОАО НИИ «Ярсинтез») М.А. Коршунов и В.А. Мазаев разработали и внедрили на Салаватском нефтехимическом комбинате процесс получения трет–додецилмеркаптана. Он является эффективным антиоксидантом, стабилизатором и регулятором полимеризации в производстве синтетических каучуков. К.С. Минскер с сотрудниками предложили использовать в качестве стабилизатора и антиоксиданта для полимеров винилхлорида элементную серу [157]. Цель этого изобретения — замена серой известных дорогостоящих и труднодоступных стабилизаторов, при сохранении всех технических требований к изделиям из ПВХ. Несколько ранее для стабилизации поливинилхлорида от действия тепла и света было предложено использовать труднодоступные в наших условиях фторалкансульфоновые кислоты и их соли [158].

Пластификаторы. Пластификаторами называют вещества, добавляемые к полимерным материалам для придания им пластичности при переработке и эксплуатации. С тех пор, как во второй половине XIX века англичане применили первый пластификатор (камфору) для первой пластмассы (целлулоида), эта область науки и техники получила большое развитие. К современным пластификаторам предъявляется комплекс требований. Они должны быть эффективными в применении, доступными и экономичными в производстве, иметь хорошую совместимость с полимерами, быть нелетучими и не иметь запаха, быть химически инертными, нетоксичными и т.д. Механизм и закономерности процесса пластификации полимерных материалов рассмотрены в монографиях [159, 160].

Классификация пластификаторов основана на их химическом строении и степени совместимости с полимерами. Наиболее распространены сложные эфиры фталевой кислоты (фталаты). Кроме того, используются сложные эфиры других карбоновых кислот, эфиры фосфорной кислоты, парафины, некоторые

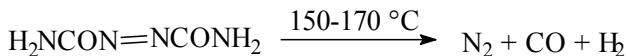
эпоксиды, жидкие кремнеорганические соединения. Некоторые пластификаторы являются одновременно и модификаторами. Так, эфиры тримеллитовой и пиромеллитовой кислот повышают теплостойкость полимерных материалов. Фосфатные пластификаторы (триалкил- и триарилфосфаты) придают полимерным материалам огнестойкость в сочетании с морозостойкостью. Пластификаторами являются и некоторые полиэфиры с небольшой (до 6000) молярной массой. Это — продукты этерификации полиэтилен- и полипропиленгликолей. Достоинствами полиэфирных пластификаторов являются низкое содержание летучих примесей и пониженная токсичность.

Основными потребителями пластификаторов является производство пластмасс. При этом около 85 % всех пластификаторов используется в производстве поливинилхлорида.

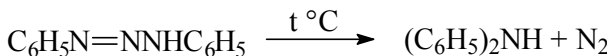
Порообразователи. Порообразователи (вспенивающие реагенты) предназначены для получения пористых материалов: пенопластов, пеностекла, пористых резин и т.д. Эти вещества обладают способностью разлагаться при относительно небольшом нагревании с выделением газов, которые и создают вспенивание материала. К порообразователям тоже предъявляется свой комплекс требований. Прежде всего, они должны быть растворимы в соответствующих материалах. Далее, температуры их разложения должны быть близки к температурам плавления материалов. Скорость выделения газа должна быть достаточно высокой и надежно регулируемой. Образующиеся газы и продукты разложения порообразователей должны быть нетоксичными, не вызывать коррозии материала, не иметь легкой воспламеняемости во избежание пожаро- или взрывоопасности. Процесс разложения порообразователей не должен быть слишком экзотермичным (во избежание разрушения вспениваемого материала). Порообразователи и продукты их разложения не должны оказывать значительного влияния на скорость полимеризации и отверждения в материале. Они не должны иметь запаха или окраски. Они должны быть устойчивыми при хранении и транспортировке. И, конечно, они должны получаться из доступного сырья, технологичными и дешевыми методами. Обеспечение столь широкого комплекса требований является весьма сложной научной и технико-экономической задачей. В качестве неоргани-

ческих порообразователей обычно используют карбонаты и гидрокарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, выделяющих при термическом разложении CO_2 , а также карбонат аммония, разлагающийся на NH_3 , CO_2 и воду. Но, в свете перечисленных выше требований, они далеко не всегда могут решить проблему. Поэтому пользуются и органическими порообразователями, иногда дорогими и труднодоступными [161]:

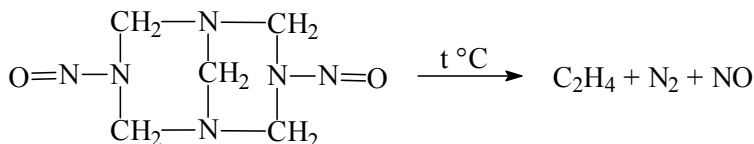
азодикарбоксамида («порофор CX3-21» или «целлоген-AZ»)



диазоаминобензол («порофор ДАБ», «целлоген DAB»)

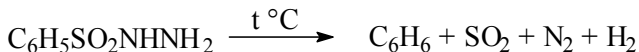


динитрозопентаметилентетрамин («порофор ЧХ3-18» или «женитрон DNPT»)

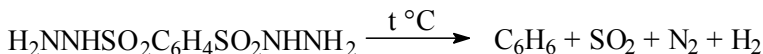


Есть среди порообразователей и серосодержащие соединения:

бензолсульфонилгидразид («порофор ЧХ3-9», «женитрон BSH»)

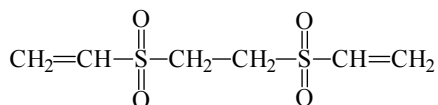


бензол-1,3-бис (сульфонилгидразид) («порофор ДФ-9)



Как видно из приведенных примеров, задача создания оптимальных порообразователей остается актуальной.

Дубители. Дубление — это процесс обработки материала (пленки, кожи, меха и пр.) с целью повышения прочности, пластичности, износоустойчивости и т.д. Для дубления используются специальные реагенты — дубильные вещества (дубящие вещества, дубители). По механизму дубление сходно с отверждением, вулканизацией и другими процессами образования поперечных химических связей между молекулами материала. Дубители бывают неорганические и органические, животные и растительные, искусственные и синтетические. Наиболее перспективны синтетические органические дубители с заданным комплексом нужных свойств. К таким дубителям относятся многие органические соединения серы: продукты поликонденсации фенолов с последующим сульфированием; продукты сульфирования многоядерных ароматических гидроксилсодержащих соединений; продукты конденсации фенолформальдегидных смол с ароматическими сульфокислотами и другие. Ценной особенностью синтетических дубителей является то, что им можно придавать и другое модифицирующее действие для повышения качества материала. Так, ценным дубителем комбинированного действия для обработки кино-фотопленок является бис(винилсульфонил)этан [162]



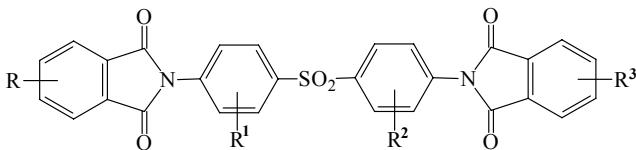
Хотя технология изготовления кино-фотопленок за минувшие три десятилетия после издания книги [162] значительно усовершенствована, но практическое значение сераорганических модификаторов сохранилось.

В производстве кожи высокого качества применяются полимерные дубители: различные синтетические смолы, низкомолекулярные полимеры метилметакрилата и этилакрилата и др. [163].

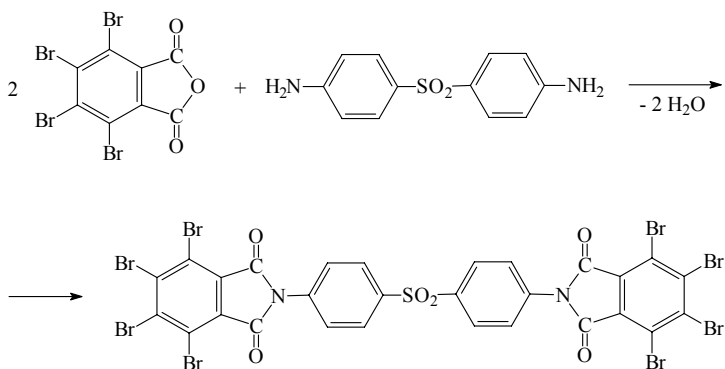
Антирады. Антирадами называются вещества, обладающие способностью повышать устойчивость материалов, главным образом полимерных, к действию ионизирующего излучения (радиации). Это, в основном, ароматические углеводороды и их

производные: амины, фенолы, хиноны и др. Свойствами антирадов обладает сера и многие сераорганические соединения: тетраметилтиурамдисульфид и другие сульфиды, тиофенолы и тионафтолы, фенотиазин и его производные. Хотя механизм защитного действия антирадов окончательно не установлен, существует много общего между антирадами и антиоксидантами. Вероятно, подобно тому, как антиоксиданты являются «ловушками» для свободных радикалов, антирады действуют похожим образом на ионы, вызываемые радиацией. В ряде случаев применение антирадов совместно с антиоксидантами наиболее эффективно [164–165].

Антипирены. Важная техническая задача — придание материалам, чаще всего полимерным, негорючести, а в случае невозможности — максимально возможное замедление воспламенения. Она решается с помощью специальных добавок — антипиренов (замедлителей горения). Антипирены вводятся в древесину, пластмассы, резины, волокна, ткани и др. для повышения их огнестойкости. Их действие можно объяснить выделением негорючих газов, ингибированием окисления, образованием защитных пленок на поверхности материала и другими аналогичными эффектами [166]. Наиболее распространенными антипиренами являются неорганические соединения (оксиды бора и сурьмы, карбонаты и сульфаты аммония, фосфаты и др.) и галогенсодержащие органические соединения (высокохлорированные парафины C_{20} – C_{25} , гексанбромбензол, тетрабромциклооктан, гексабромциклододекан и т.д.). Весьма эффективны галогенизированные сераорганические соединения. В частности, запатентовано применение в качестве ингибиторов горения производных 4,4'-бис(фталимид)дифенилсульфона общей формулы



(где R , R^1 , R^2 и R^3 — галогены). Например, тетрабромфталевый ангидрид вводят в реакцию с 4,4'-бис(аминофенил)сульфоном по схеме



Полученный многофункциональный гетероароматический сульфон может быть, при необходимости, дополнительно прогалогенирован. Он является эффективным органическим антипиреном многоцелевого назначения [167].

Антистатиками. Добавки к полимерным материалам, уменьшающие скопления на нем зарядов статического электричества, называют антистатиками. Они повышают электропроводность материалов, чем способствуют утечке (рассеиванию) электрических зарядов [168, 169]. К антистатикам относят три группы веществ: электропроводящие вещества, поверхностно-активные вещества и пленкообразующие полимеры. Электропроводящие вещества (металлы, их соли, сажа, графит и др.) обычно вводят в состав полимерного материала как наполнители. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) применяют в виде разбавленных растворов или эмульсий, которыми обрабатывают ткани и синтетические волокна. Пленкообразующие полимеры наносят на поверхность изделий из растворов.

По химической природе антистатиками весьма разнообразны. Наиболее важны полимерные антистатиками. Они содержат в качестве заместителей различные функциональные группы, в том числе и серосодержащие, как например полистиролсульфокислота. Применяемые в качестве антистатиков ПАВ будут рассмотрены отдельно. Среди них — полигликоли, их эфиры, триэтаноламин и его производные, стеараты и пальмитаты, алкилфосфаты, соли алкилбензолсульфокислот и диалкилдитиофосфорных кислот и т.д. В качестве примера таких антистатиков

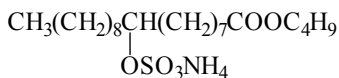
можно привести полиоксиэтиленалкилэфирсульфат в сочетании с алкилсульфонатами и диалкилсульфосукцинатами натрия [170]. Этот комбинированный антистатик предложено применять для протекторных резиновых смесей на основе диеновых каучуков общего назначения.

Текстильно-вспомогательные вещества. Вещества, применяемые в текстильной промышленности для облегчения переработки волокон или нитей, а также для повышения качества текстильных изделий, называются текстильно-вспомогательными. Ассортимент этих веществ очень широк. На каждой стадии текстильного производства используются свои специфические реагенты. Одни необходимы для придания волокнам и нитям гибкости, мягкости, способности к склеиванию (технологические операции «авиважа», «шлихтования», «замасливания» и др.), другие — для придания тканям жесткости, несминаемости, негорючести и других специальных свойств («аппретирование»), третьи — для облегчения и повышения качества окрашивания. В качестве текстильно-вспомогательных веществ широко используются поверхностно-активные вещества (ПАВ), которым посвящен специальный раздел этой книги. При обработке вискозных волокон используют полимеры и сополимеры акриловой кислоты, ее производных, а также поливиниловый спирт. При получении особо прочной вискозной нити для корда к вискозе добавляют полиэтиленгликоль и другие реагенты.

Для придания изделиям жесткости используют крахмал, целлюлозу и ее эфиры, поливиниловый спирт; для придания несминаемости — синтетические смолы; для придания эластичности — синтетические латексы различных полимеров; для защиты от статического электричества — различные антистатик; для придания огнестойкости — антипирены; для антимикробной обработки — бактерициды и т.д. [171, 172]. Таким образом, современное текстильное производство является наукоемкой отраслью. Здесь наглядно прослеживается использование достижений химической науки и техники для создания изделий с заданным комплексом ценных потребительских свойств.

Среди текстильно-вспомогательных веществ много органических соединений серы. Это многие ПАВ («смачиватели» для повышения эффективности технологической обработки мате-

риала), продукты конденсации алкиларилсульфокислот с формальдегидом («диспергаторы» для получения устойчивых дисперсий при окрашивании), сульфированные производные нафталина («переносчики» для облегчения проникновения красителя в глубь структуры волокна) и т.д. Одним из серосодержащих текстильно-вспомогательных средств является «авириоль». Основным компонентом этого средства является аммониевая соль н-бутилового эфира 9-сульфооктадекановой кислоты:



(н-бутилоктадеканато-9-сульфат аммония)

Его получают этерификацией олеиновой кислоты н-бутанолом, с последующим сульфатированием бутилолеата серной кислотой и нейтрализацией сульфозэфира аммиачной водой. Применяют в качестве эмульгатора (авиважного и замасливающего средства) в производстве химических волокон. Применение авириоля придает волокну блеск, мягкость и красивый внешний вид.

На примере авириоля хорошо видна связь химического строения с потребительскими свойствами. Авириоль относится к группе анионных ПАВ. Длинная углеродная цепь придает молекуле гидрофобность, обеспечивая растворимость в неполярных и малополярных растворителях (парафинах, бензоле, четыреххлористом углероде, дихлорэтане). С другой стороны, наличие этерифицированной карбоксильной группы способствует гидрофильности и растворимости в полярных органических растворителях (этаноле, ацетоне, диэтиловом эфире). И, наконец, наличие сульфогруппы еще больше усиливает гидрофильность, делая вещество водорастворимым. Сочетание этих структурных особенностей обеспечивает прекрасную эмульгирующую способность авириоля и его активное воздействие на полимерные молекулы химического волокна.

Глава 2

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Поверхностно-активными веществами (ПАВ) называются вещества, предназначенные для понижения поверхностного натяжения на границе раздела между жидкостью и другой фазой – твердой, жидкой или газовой. Это свойство ПАВ позволяет применять их для множества практических целей. Около половины всех ПАВ потребляет бытовая химия (моющие средства, пятновыводители, косметика и др.). Остальные используются в промышленности и сельском хозяйстве. Поверхностно-активные вещества применяются в более чем 100 отраслях народного хозяйства. Важным направлением применения ПАВ является производство синтетических моющих средств. Среди других направлений можно назвать бурение скважин, повышение нефтеотдачи пластов, флотацию руд металлов, эмульсионную полимеризацию, присадки к минеральным маслам для улучшения их свойств, смазочно-охлаждающие жидкости для обработки металлов, производство химических волокон, производство строительных материалов и др. Разнообразные применения ПАВ рассматриваются и в этой, и в других главах книги.

2.1. Классификация, общие свойства и особенности ПАВ

Все ПАВ имеют важное общее свойство. Их молекулы состоят из неполярного углеводородного фрагмента с присоединенными к нему одной или несколькими полярными группами. Углеводородный фрагмент обычно имеет большую молекулярную массу и проявляет сродство к неполярной фазе (к газу, к неполярной жидкости или к неполярной поверхности твердого тела). Полярные группы, наоборот, обладают сродством к полярным жидкостям и воде. Такое двойственное строение ПАВ и определяет их практические ценные свойства. Например, в случае моющих средств это обеспечивает возможность удаления с твердой поверхности неполярных загрязняющих веществ и их перенос в полярную водную фазу (на этом и основаны процессы мытья и стирки).

По химической природе ПАВ классифицируют на четыре группы: анионоактивные, катионоактивные, неионогенные и амфотерные [173,174].

Анионоактивные ПАВ. Эти ПАВ диссоциируют в водных растворах на неполярные органические длинноцепочечные анионы и неорганические катионы. Именно анионы и являются у этих ПАВ поверхностно-активными. К числу анионоактивных ПАВ относятся типичные моющие средства: соли высших алифатических карбоновых кислот (мыла), алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкилбензолсульфонаты и др. Анионом в молекулах таких ПАВ обычно является алифатический углеводородный радикал $C_{10}-C_{18}$, бензольные, нафталиновые ядра, связанные с карбоксильными, сульфоновыми или другими полярными группами. Катионом у этих ПАВ может быть ион металла, ион аммония или органический ион. В последнем случае это, чаще всего, ди- или триэтаноламин.

Среди анионоактивных ПАВ наибольшее распространение получили органические соединения серы. Это – первичный додецилсульфат и линейноцепочечный додецилбензолсульфонат, входящие в состав современных моющих средств и других полезных продуктов.

Катионоактивные ПАВ. Эти ПАВ дают при диссоциации поверхностно-активный катион с длинной гидрофобной цепью и анион (галогенид, сульфат, фосфат и др.). Это – преимущественно азотсодержащие соединения. Но и в этой группе ПАВ имеются органические соединения серы – соединения сульфония $[RR^1R^2S]^+X^-$ и сульфоксония $[RR^1R^2SO]^+X^-$. Такие ПАВ менее активны по сравнению с анионоактивными, но обладают важным свойством химически взаимодействовать с белками. Это обуславливает бактерицидное действие таких ПАВ. Кроме того, полярные группы катионоактивных ПАВ могут взаимодействовать с гидроксильными группами волокон целлюлозы. Это используется в технологии химической переработки древесины и в текстильной промышленности.

Неионогенные ПАВ. Эта группа ПАВ не диссоциирует на ионы в водных растворах. Они растворяются в воде благодаря наличию в молекулах гидрофильных групп (чаще всего эфир-

ных и гидроксильных). По химическому строению неионогенные ПАВ разделяют на группы: оксиэтилированные спирты $RO(C_2H_4O)_nH$, карбоновые кислоты $RCOO(C_2H_4O)_nH$, алкилфенолы $RC_6H_4O(C_2H_4O)_nH$, алкиламины $CONH(C_2H_4O)_nH$ и др. Оксиэтилирование осуществляется путем взаимодействия исходных спиртов, карбоновых кислот, алкилфенолов, алкиламинов и т.д. с n молекулами окиси этилена.

Сераорганические соединения также применяются в качестве неионогенных ПАВ, например оксиэтилированные сульфамиды $RSO_2N[(C_2H_4O)_nH]_2$ и меркаптаны $HS-(C_2H_4O)_nH$. В этих ПАВ $n = 4-9$. Присоединение окиси этилена к сульфамидам или меркаптанам ведут при повышенных температурах под давлением в присутствии катализаторов – около 0,5 % щелочи. Эти ПАВ часто используют, наряду с другими, в производстве синтетических моющих средств.

Амфотерные ПАВ (амфолиты). Эти ПАВ содержат в молекулах гидрофильную группу и гидрофобную часть, способную быть акцептором или донором протона в зависимости от pH раствора. Для этого в структуру молекулы ПАВ вводят и кислотные, и основные группы, а иногда еще и неионогенные (полигликолевые) группы.

Классификация амфолитов по химической природе включает алкиламинокарбоновые кислоты $RNH(CH_2)_nCOOH$, алкиламинофенилкарбоновые кислоты $RNHC_6H_4COOH$, полимерные амфолитные ПАВ (в частности белки) и другие. Соединения серы в этой группе ПАВ представлены алкиламиноалкансульфонатами (и сульфатами).

2.2. Новые тенденции в производстве ПАВ

В одном из многих сообщений последних лет отмечается, что мировое производство ПАВ в настоящее время исчисляется миллионами тонн в год [175]. Сфера их использования значительно расширилась. Они широко применяются для производства моющих средств, очищающих препаратов, красок, покрытий, бумаги, средств для ухода за кожей, в производстве текстиль-

ных изделий и т.д. Поверхностно-активные вещества нового поколения имеют и более широкий спектр действия. Современные ПАВ оказывают смачивающее, эмульгирующее, растворяющее, антистатическое, антисептическое и косметическое действие, изменяют вязкость жидких сред, способствуют образованию пены и обладают рядом других свойств. Первым среди ПАВ по-прежнему является обычное мыло. В статье [175] подробно описано действие ПАВ, перечислены типы современных ПАВ, указаны особенности и области их применения, отмечены создание новых ПАВ. Приведены статистические данные о производстве и потреблении ПАВ по странам мира, дан перечень ведущих фирм по производству ПАВ с указанием ассортимента.

По объему производства и потребления ведущими среди ПАВ являются алкиларилсульфонаты. Но в методах их получения отчетливо просматриваются новые подходы. Они заключаются в улучшении химической структуры и повышении эффективности новых ПАВ, расширении сырьевой базы их производства, упрощении и удешевлении технологии, усилении внимания к охране окружающей среды. В частности, германская фирма «Бадише Анилин унд Сода Фабрик» (БАСФ) разработала способ получения алкиларилсульфонатов на основе ароматических углеводородов и C_4 -олефинов, которые являются весьма доступным видом нефтехимического сырья [176]. *n*-Бутены выделяют в качестве побочных продуктов крупнотоннажных производств этилена пиролизом бензина, а также процессов термического и каталитического крекинга нефтяных фракций. Они же могут быть получены дегидрированием *n*-бутана, ресурсы которого весьма велики. Таким образом, способ [176] направлен на существенное расширение сырьевой базы производства анионных ПАВ.

Для решения поставленной задачи фирма БАСФ обращается к каталитическим процессам димеризации и диспропорционирования олефинов^{*)}.

^{*)} О процессах димеризации и диспропорционирования см. монографию [177].

Способ [176] включает следующие стадии:

- а) диспропорционирование смеси н-бутенов на кремне-вольфрамовом или ином катализаторе диспропорционирования, с образованием смеси 2-пентена и 3-гексена;
- б) димеризация полученных 2-пентена и 3-гексена на катализаторах димеризации, с образованием смеси C_{10} и C_{12} олефинов;
- в) алкилирование ароматических углеводородов полученными C_{10} и C_{12} олефинами;
- г) сульфирование полученных алкилароматических соединений и нейтрализация полученных алкиларилсульфоновых кислот.

Целевые продукты процесса, алкиларилсульфонаты, используют в качестве ПАВ.

Изобретение [176] относится к числу разработок стратегического значения. Оно решает проблему сырьевой базы для производства ПАВ не только на краткосрочную, но и на среднесрочную и даже на долгосрочную перспективу. Каталитические процессы димеризации и диспропорционирования, положенные в основу этого изобретения, открывают принципиальную возможность создания производства C_4 -олефинов и ароматических углеводородов на безнефтяной сырьевой базе [177, 178]. Таким образом, перед нами наглядный пример преемственности развития науки: разработки, начатые в СССР, продолжаются в новой России и выходят на новые рубежи в обновленной Германии.

2.3. Синтетические моющие средства и бытовая химия

Существует специальная отрасль химической промышленности для разработки и производства химических средств, используемых в быту (бытовая химия). К товарам бытовой химии относятся моющие средства и синтетические моющие средства, текстильно-вспомогательные вещества, отбеливатели, подсиниватели, подкрахмаливатели, чистящие средства и пятновыводители, полироли, клеи, пестициды, репелленты, антистатиканы, антинакипины, дезодоранты, одоранты, шампуни, замазки, масти-

ки, лаки, краски, автокосметические средства и многие другие. Рассмотрение средств бытовой химии рассредоточено по всей книге, настолько это обширная и многоплановая тема. Ей посвящены и специальные монографии [129,179]. Мировое производство средств бытовой химии составляет около 50 миллионов тонн в год. Применение средств бытовой химии строго регламентировано. Они могут применяться только с разрешения компетентных организаций. При этом учитывают как их эффективность, так и безопасность в применении. В этом разделе мы рассмотрим роль ПАВ в бытовой химии.

Как уже отмечалось, основным направлением использования ПАВ является получение на их основе моющих средств, в том числе – синтетических. Синтетические моющие средства (СМС) – основа бытовой химии.

Синтетические моющие средства – это смесь различных веществ для удаления загрязнений с поверхности тканей, стекла, металла, керамики и для стирки белья и одежды. Они выпускаются в различной товарной форме: жидкие, сыпучие, пастообразные, кусковые, в виде аэрозолей. Важнейшими компонентами СМС являются поверхностно-активные вещества. В качестве добавок применяют отбеливатели, антиоксиданты, отдушки, консерванты, ингибиторы коррозии, антинакипины, красители и др. Среди ПАВ чаще всего используют анионоактивные на базе органических соединений серы – алкилбензолсульфонатов, алкилсульфатов, алансульфонатов и т.д. В последние годы значительно повышается роль неионогенных ПАВ: оксиэтилированных спиртов, алкилфенолов, алкиламинов [180–181].

Моющее действие ПАВ – это сложный многостадийный процесс, до конца ещё не изученный. Он начинается со стадии смачивания загрязненной поверхности моющей жидкостью. Затем под воздействием ПАВ происходит отделение загрязнений от поверхности, их переход в жидкую фазу, дезагрегирование крупных частиц пыли, сажи и пр., диспергирование масляных пленок с последующим мицеллообразованием. Решающую роль играет способность ПАВ стабилизировать образующуюся жидкую дисперсную систему и воспрепятствовать укрупнению частиц, их повторному налипанию на очищаемую поверхность. Относительная роль каждой стадии зависит от свойств очищаемой

поверхности, состава моющей жидкости, природы загрязнения, условий обработки изделия и т.д. При отмывании тканей важнее всего селективное смачивание, при мытье металлических поверхностей определяющим становится мицеллообразование, при мытье волос шампунями определяющую роль играет пенообразование и т.д. Поэтому для каждого случая подбирается оптимальный состав моющего средства. Развитие биотехнологии привело к использованию в моющих средствах белков и ферментов, которые способствуют гидролизу жиров и липидов и, следовательно, эффективному их удалению с отмываемой поверхности. Такие биотехнологические ПАВ особенно селективны и не оказывают вредного влияния на кожу [182].

Моющие средства для стирки, с целью повышения их моющей эффективности, содержат помимо ПАВ значительное количество неорганических щелочных и нейтральных электролитов (фосфатов, силикатов, карбоната, гидрокарбоната и сульфата натрия и пр.). Большую роль играют ресорбанты, регуляторы пенообразования, гидротропы, антиоксиданты, биологически активные вещества, душистые вещества и др. Бытовые моющие средства делят на группы по их назначению: для мытья посуды; для мытья ванн и туалетов, эмалированных и керамических изделий; для чистки изделий из металлов; для ухода за мебелью, полами, коврами и т.п. Существуют моющие средства для специальной обработки оборудования в пищевой промышленности и на предприятиях общественного питания, для обработки медицинских инструментов, для мытья механизмов и машин, транспортных средств (автокосметика) и др.

Особо высокие требования предъявляются к моющим средствам личной гигиены, таким как мыла, шампуни, пасты для мытья рук, пенные средства для ванн, зубные пасты [182].

Особенности современных СМС. Главная особенность современных синтетических моющих средств – их многофункциональность и, соответственно, сложный состав с большим числом компонентов, выполняющих различные функции. Например, средства для стирки бывают универсальными, для машинной стирки сильно загрязненного белья, для стирки тонких и чувствительных к повреждениям тканей, для стирки и отбеливания с кипячением и без такового, средства для низкотемпературной

стирки, средства для стирки детского белья и пр. В соответствии с этими особенностями варьируется и рецептура СМС.

Основой многих СМС традиционно являются анионные ПАВ: мыла, алкилсульфаты и алкансульфонаты, алкилбензол-сульфонаты. Но в мире наметилась тенденция к снижению температуры стирки. Поэтому растет потребление неионогенных ПАВ: оксиэтилированных спиртов, фенолов и аминов. По этой же причине расширяется применение в составе СМС ферментов (биодобавок), катионных антистатиков и смягчителей. Для уменьшения усадки и сохранения внешнего вида изделий после стирки в состав СМС всё чаще вводят добавки катионных ПАВ и полимеров. Всё большее распространение получают рецептуры СМС, содержащие сочетание двух-трех различных ПАВ, которые отличаются друг от друга моющей эффективностью, растворимостью, отношением к солям жесткости и, конечно, стойкостью. Сочетание нескольких ПАВ часто дает синергетический эффект и позволяет оптимизировать технико-экономические характеристики СМС.

Моющая эффективность большинства ПАВ усиливается в щелочной среде и в присутствии различных электролитов. По этой причине почти во все СМС добавляют минеральные соли: фосфаты, сульфаты, карбонаты и др. Из фосфатов наиболее употребителен триполифосфат натрия ввиду его способности образовывать комплексы с ионами многих металлов, содержащихся в загрязнениях. Среди сульфатов-электролитов обычно используют сульфат натрия, а для создания щелочной среды применяют добавку соды. Вместо триполифосфата натрия (или наряду с ним) в некоторых рецептурах СМС применяют комплексоны – натриевые соли нитрилотриуксусной кислоты $N(CH_2COON)_3$ («трилон-А»), этилендиаминтетрауксусной кислоты $(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COON)_2$ («трилон-Б»), лимонной кислоты и др. Комплексоны, образуя комплексы с ионами многих металлов, весьма способствуют умягчению воды и повышению эффективности удаления загрязнений [183]. В качестве электролита – усилителя моющего действия и для повышения щелочности среды часто используют силикат натрия (жидкое стекло).

В стиральные порошки часто вводят кислородсодержащие (пероксидные) отбеливатели: перборат натрия, пероксосульфат натрия и др. Во всех СМС используют оптические отбеливатели.

Для предотвращения налипания грязи на отмытую поверхность вводят антиресорберы: полимеры и сополимеры акриловой кислоты и др.

Для улучшения совместимости компонентов СМС добавляют гидротропы (низшие спирты, эфиры, гликоли).

Кроме перечисленных добавок в СМС применяются и многие другие: консерванты, пенорегуляторы (пеногасители), антистатика, ароматизаторы (отдушки), стабилизаторы, средства для дезинфекции и др.

Ведущие (в основном зарубежные) фирмы-разработчики и производители СМС постоянно и активно занимаются инновациями в этой практически важной сфере. Например, известная фирма «Проктер энд Гэмбл» разработала и запатентовала новое средство для стадии ополаскивания в посудомоечных машинах [184] и новое гранулированное средство для стирки с улучшенной растворимостью [185]. Не менее известная фирма «Колгейт-Палмолив Ко.» предложила новый противобактериальный жидкий состав для мытья посуды с обильным пенообразованием (средство типа «Фейри»), основой которого является новая комбинация анионных и неионогенных ПАВ [186]. Эта же фирма разработала ещё более совершенное средство, которое, наряду с эффективным моющим действием, способно удалять застарелые пятна и, к тому же, является антибактериальным [187]. Общеизвестная германская фирма «Хенкель» запатентовала новое аэрозольное средство для эффективной очистки твердых поверхностей – для мытья посуды, для очистки внутренней поверхности колб термосов, ваз для цветов, графинов, кувшинов и пр. Средство быстро стекает с очищенной поверхности и не оставляет заметного остатка. В основе рецептуры лежит новая комбинация из таких ПАВ, как алкилэфирсульфаты и алкансульфонаты, с рядом добавок для придания эффективности и других полезных свойств [188].

В таблицах 4 и 5 приведены некоторые отечественные синтетические моющие средства бытового и технического назначения, а в таблице 6 – некоторые импортные бытовые СМС.

Таблица 4. Некоторые отечественные синтетические моющие средства (СМС) бытового назначения

Торговое название	ПАВ, входящие в состав композиции СМС	Товарная форма	Примечания
1	2	3	4
Альфия	Первичные (или вторичные) алкилсульфаты, синтанол ДТ-7 ¹⁾	Жидкость	Для стирки изделий из шерстяных, шелковых и синтетических тканей
Био-С	Первичные алкилсульфаты, СЖК фракций C ₁₀ –C ₁₆ (C ₁₇ –C ₂₀)	Паста	Обладает повышенной моющей способностью. Удаляет пятна органического происхождения. Для стирки изделий из всех видов тканей
Вихрь	Алкилбензолсульфонаты, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, их смесь	Порошок	Для обработки изделий из хлопчатобумажных и льняных тканей в стиральной машине
Лада	Вторичные алкилсульфаты («Прогресс»)	Жидкость	Для стирки изделий из хлопка, шелка, синтетики и их смеси
Лотос	Алкилсульфаты, сульфонол или их смеси	Порошок	Универсальное средство
Нептун	Алкилсульфаты, алкилбензолсульфонаты, ДНС ²⁾ , мыло, неионогенные ПАВ	Порошок	Универсальное средство
Очиститель	Алкилбензолсульфонаты, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, их смесь	Порошок	Универсальное средство

Окончание таблицы 4

1	2	3	4
Рица	Диэтаноламида ВЖС фракций C ₁₀ -C ₁₃ , оксиэтилированные ВЖС, алкилбензолсульфонаты	Жидкость	Для стирки в холодной воде
Сюр-приз	Оксиэтилированные ВЖС (синтанол ДС-10), сульфонат, алкилсульфаты первичных ВЖС, сульфонол, мыла ВЖС C ₁₀ -C ₁₆ , C ₁₇ -C ₂₀	Паста	Универсальное средство
Триалон	Аналог «Пальмиры»		
Фитон	Катамин АВ ⁴⁾ , оксид алкилдиме-тиламинов, моноэтаноламида ВЖС C ₁₀ -C ₁₆	Жидкость	Обладает антистатическими, дезинфицирующими свойствами. Исключает необходимость полоскания белья

Примечания:

¹⁾ – Синтанол ДТ-7 — моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе первичных алифатических спиртов $R(C_2H_4O)_nH$, где $n=7$;

²⁾ – ДНС — динатриевые соли сульфоянтарной кислоты;

³⁾ – ДС-10 — моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе первичных ВЖС $RO(C_2H_4O)_nH$, где $n=8÷10$;

Таблица 5. Некоторые отечественные технические моющие средства (ТМС)

Торговое название	ПАВ, входящие в состав композиции ТМС	Способы применения	Назначение
1	2	3	4
Вимол	Синтанол ДС-10	В виде водных растворов (5-10 г/л)	Для механизированного мытья и дезинфекции оборудования помещений цехов на предприятиях мясомолочной промышленности
Истра	Неионогенное ПАВ	В виде водных растворов (30-50 г/л) при 55-65 °С	Для очистки стеклотекстильных плат печатного машинного радиоэлектронной аппаратуры
Лабомид	Синтанол ДС-10 или ДТ-7. Первичные алкилсульфаты	В зависимости от марки применяются в машинах струйного типа в виде водных растворов (20-30г/л) при 70-85 °С (Лабомид-101, 102) или в машинах погружного типа с различными средствами перемешивания при 80-90 °С и концентрации раствора 25-35 г/л	Для очистки металлических поверхностей от масляно-грязевых и асфальто-смолистых загрязнений

Окончание таблицы 5

1	2	3	4
МЛ-51, МЛ-52	Сульфонол	Для МЛ-51 обработка подогретым до 60-85 °С водными растворами (10 г/л) в струйных машинах; для МЛ-52 – 20-25 г/л при 80-100 °С в машинах погружного типа	Для очистки машин, д промышленного оборуд от остатков горюче-сма материалов, масляно-гр отложений, консервац покрытий
ТМС-31	Натриевое мыло ВЖК C ₁₀ -C ₁₆ , мо- ноэтаноламиды ВЖК C ₁₀ -C ₁₆	Используются водные растворы (30-80 г/л) при 60-85 °С	Для очистки от масляных нений и от полировочных

Примечание

¹⁾Синтомид-5 — полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламинов ВЖК, N-моно-(2-полиэтиленгликольэтил)ами
RCONHCH₂O(C₂H₄O)_n H, где n=5÷6.

Таблица 6. Некоторые импортные СМС бытового назначения

Наименование	Фирма-разработчик	Производитель	Область применения и особенности состава	Примечания
1	2	3	4	5
Ariel (Ариэль)	Procter & Gamble (Проктер энд Гэмбл, США)	ООО «Проктер энд Гэмбл» (Россия по лицензии разработчика)	Универсальный стиральный порошок. Содержит менее 5 % катионных и неионогенных ПАВ, 5-15 % анионных ПАВ, 15-30 % фосфатов, цеолиты, поликарбоксилаты, фосфонаты, кислородсодержащие отбеливатели, отдушки.	Дополнительно содержит энзимы и химические отбеливатели, антинакипины для улучшения стирки.
Persil (Персил)	Henkel (Хенкель, Германия)	ОАО «Хенкель-Эра» (Россия, по лицензии разработчика)	Стиральный порошок (кроме шерсти и шелка). Содержит менее 5 % неионогенных ПАВ, 5-15 % цеолитов, 15-30 % пербората натрия, мыло, поликарбоксилаты, анионные ПАВ.	Содержит карбонаты и силикаты, что способствует пачке и печивает возможность стирки в жесткой воде.
Tide (Тайд)	Procter & Gamble	Procter & Gamble	Стиральный порошок для белых и цветных тканей.	Содержит

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5
Ласка	Henkel (Хенкель)	ОАО «Хенкель-Эра» (Россия, по лицензии разработчика)	Жидкое СМС для изделий из шерсти, шелка, искусственных и синтетических тканей в воде любой жесткости. Содержит анионные и неионогенные ПАВ, хлорид натрия, глицерин, лимонную кислоту, энзимы, пеногаситель, краситель, отдушку, консервант.	Содержит мякиш для жесткой воды, эффективный энзим.
Лоск-автомат	Henkel (Хенкель)	ОАО «Хенкель-Эра» (Россия)	Универсальное синтетическое моющее средство. Стирает в воде любой жесткости. Содержит различные ПАВ, биодобавки-энзимы, соду, сульфат натрия, силикат натрия, фосфаты, кислородсодержащий отбеливатель, полимеры, подсиниватель, антиресорбер, пеногаситель, отдушку.	Дополнительно содержит антинакипин для защиты стиральных машин.
Bi Max (Би-макс)	Ballestra («Бальэстра»)	ОАО «Нэфис Косметикс» (Россия)	Универсальный стиральный порошок (для любых тканей, кроме шерсти и шелка).	Благодаря наличию активного кислорода.

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5
Mr. Proper (Мистер Пропер)	Henkel (Хенкель)	ОАО «Хенкель-Эра» (Россия)	Моющий порошок для уборки квартиры (для мытья полов и других поверхностей). Содержит менее 5 % неионогенных ПАВ, 5-15 % анионных ПАВ, 15-30 % фосфатов, хлорсодержащий отбеливатель, отдушку.	Не нужно смывать, вытирать насухо
ОМО	Henkel (Хенкель)	ОАО «Хенкель-Эра» (Россия)	Близок к средству «Персил» (см. выше)	
Дени	Henkel (Хенкель)	ОАО «Хенкель-Эра» (Россия)	Близок к средству «Персил» (см. выше)	
Пемос	Henkel (Хенкель)	ОАО «Хенкель-Эра» (Россия)	Близок к средству «Персил» (см. выше)	
Fairy (Фэйри)	Procter & Gamble (Проктер энд Гэмбл)	Импортное или изготовленное в России по лицензии разработчика	Жидкое СМС для мытья посуды. Содержит менее 5 % неионогенных ПАВ, 5-15 % анионных ПАВ, ароматизатор, консервант, воду.	Эффективно растворяет жир даже в холодной воде, экономично, имеет приятный запах

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5
Пемо-Люкс	Henkel (Хенкель)	ОАО «Хен- кель-Эра» (Рос- сия)	Моющее средство. Состав близок к составу «Прила». Произ- водится в виде жидкости, крема и чистяще- го порошка. В состав порошка входят мел, тальк, сода, анионные ПАВ, сульфаты, силикаты, фосфаты, ароматизаторы.	
Bingo (Бинго)	Hayat Chemical Industry Inc. Co. (Турция)	Импортное	Жидкое СМС для посуды. Содержит менее 5 % неионогенных ПАВ, 15-30 % анионных ПАВ, глицерин, стабили- затор, консервант, краситель, ароматиза- тор, воду.	Близок к «Ф
Morning Fresh (Морнинг Фреш)	Cussons (Польша)	Импортное	Жидкое СМС для мытья посуды. По составу близок к «Фэйри».	
Dosia (Дося)	Reckitt Benck- iser (Польша)	Импортное	Моющее средство. Выпускается в различ- ных вариантах: чистящий крем, полироль, ополаскиватель-антистатик для белья и др. Содержит комбинацию ПАВ, абразив (для крема), консервант, ароматизатор, воду и др.	СМС компл действия.

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5
Calgon (Калгон)	SC Johnson Europlant (Нидерланды)	«СК Джонсон» (Украина)	Добавка к стиральному порошку для умягчения жесткой воды. Содержит триполифосфат натрия, соду.	Антинакипин щита стиральной машины, моя стиральный порошка).
Domestos (Доместос)	Unilever (Венгрия)	ООО «Юниле- вел СНГ» (Россия, по лицензии раз- работчика)	Моющее и чистящее средство в двух видах: вязкая жидкость (для мытья и дезинфекции полов, ванн, раковин, уни- тазов, кафельной плитки, холодильников и т.д.) и крем (для чистки и дезинфекции эмали, керамики, посуды, кухонных плит). Содержит воду, гипохлорит натрия, ПАВ, силикат натрия, стабилизатор, от- душку, мел (в составе крема).	Весьма эффе- ктивное средство для чистки и де- зинфекции, но со- держит хлор (в виде гипохлорита и хлорита). Одновременно может применяться и как отбеливатель при стирке белья.
Vanish (Ваннш)	Reckitt Benck- iser	Импортное	Чистящее средство, отбеливатель и пят- ноуловитель. Можно добавлять и сти-	Не содержи- т хлора. Постепенно

Окончание таблицы 6

1	2	3	4	5
Cillit (Силлит)	Reckitt Benck- iser (Польша)	Импортное	Чистящее средство для эффективного удаления трудновыводимых загрязнений (известковый налет, ржавчина, мыльные разводы и т.п.) с поверхностей эмали, керамики, пластмасс, стекла и нержавеющей стали. Производится в виде жидкости, аэрозоля и крема. Содержит менее 5 % фосфорной кислоты, различные ПАВ, краситель, ароматизатор, лимонную и муравьиную кислоты, абразив (для крема) и др.	Наличие в составе «Силлита» (фосфорной кислоты, мыльной, муравьиной) обеспечивает удаление жесткого налета и ржавчины.
Vernel (Вернель)	Henkel (Германия)	ОАО «Хенкель-Эра» (Россия)	Кондиционер для белья. Белая эмульсия, добавляемая при полоскании белья для повышения качества стирки (подкрахмаливатель, антистатик и ароматизатор).	

За последние 10 лет многие отечественные предприятия разработали и наладили собственное производство многих бытовых СМС, аналогичных или близких по качеству к импортным. Приведем несколько примеров.

ЗАО «Аист» (Санкт-Петербург) разработало и производит стиральный порошок «Аист» для различных видов стирки. Это «Аист-автомат» для стирки и отбеливания без кипячения (в мягкой и жесткой воде), «Аист-био» для удаления пятен и сильных загрязнений, «Аист-универсал» для стирки белья и уборки помещений, «Аист-колор» для стирки цветных изделий. Специальные биодобавки удаляют пятна чая, кофе, соуса, травы, пота, крови и многих пищевых продуктов. Разработан и специальный антистатик «Литва» для добавления в воду при полоскании.

Это же предприятие производит стиральный порошок «Капель» на основе различных ПАВ, в состав которого введены полимеры, комплексообразователи для умягчения воды, ингибиторы коррозии, карбонат и сульфат натрия, оптический отбеливатель и ароматизатор. «Капель» предназначен для стирки изделий из хлопчатобумажных, льняных и синтетических тканей. Кроме того, он может быть использован для мытья посуды и сильно загрязненных поверхностей (кафеля, пластмасс и др.).

ЗАО «Аист» разработало и стиральный порошок «Ять». Его особенностью является тройная система ПАВ, дающая хороший результат при всех способах стирки.

К числу разработок ЗАО «Аист» относится и жидкое чистящее средство для сантехники «Санокс». Оно пригодно для чистки раковин, ванн, унитазов, фаянсовых изделий и кафеля от ржавчины, известковых отложений, жира и других загрязнений. Очистка сопровождается дезинфекцией. В состав «Санокса» входят анионные ПАВ, щавелевая кислота, полимер, краситель, ароматизатор.

Стиральный порошок «Ворсинка», производимый ОАО «Байкальская косметика» (Ангарск), предназначен для стирки изделий из шерсти и шелка. Он характеризуется пониженным пенообразованием (что важно для нормальной работы стиральных машин), стирает при 30-40 °С в воде любой жесткости,

обеспечивает сохранение формы и фактуры изделий, отпугивает моль и уничтожает ее личинки. В состав «Ворсинки» входят ПАВ, сульфат натрия, умягчители жесткой воды, ингибиторы коррозии, ресорбент, пеногаситель, оптический отбеливатель, ароматизатор.

Интересен и универсальный («три в одном») стиральный порошок «Дакси-универсал», пригодный для стирки, чистки и мытья. Он выпускается Московским заводом синтетических моющих средств (ООО «МЗ СМС»). Этот порошок стирает изделия из хлопчатобумажных, льняных, синтетических и смешанных волокон (кроме шерсти и шелка) в воде любой жесткости при температурах от 20 до 90 °С. Пригоден для мытья поверхностей при влажной уборке помещений (кроме столовой посуды), для удаления грязи с керамики, фаянса и пластмасс. В качестве компонентов этого моющего средства используются анионные и неионогенные ПАВ, карбонаты, сульфаты, силикаты, оптические отбеливатели, парфюмерные добавки.

Развивается и отечественное производство бытовых СМС для мытья посуды. Эти средства приближаются по качеству к импортным, типа «Фэйри». Так, ОАО «Парфюмерно-косметическая компания «Весна» (Самара) выпускает жидкое моющее средство «Капля» (безопасное для рук, но не для глаз). Оно содержит ПАВ, хлорид натрия, лимонную кислоту, консервант и ароматизатор. Средство пригодно и для чистки мягкой мебели, ковров.

Жидкие средства для мытья посуды «Хэлп» и «Золушка» производятся соответственно на ООО «Альфатехформ» и ООО «АМС Медиа» (Москва). Второе из этих средств выпускается также в виде чистящего крема для кафеля, фарфора, фаянса, эмали, нержавеющей стали и пр. Жидкое моющее средство для посуды «Absolut Optimal System» (AOS) производится ОАО «Нэфис Косметикс» (Казань). С целью повышения качества, в его состав, кроме ПАВ и других обычных компонентов, вводят загуститель, комплексообразователь и регулятор pH.

2.4. Бытовые мыла и шампуни

Среди бытовых моющих средств на первое место, по-видимому, надо поставить всем хорошо известное мыло. Мыла – это натриевые, калиевые, аммониевые и триэтаноламониевые соли высших жирных кислот $C_{10} - C_{18}$. Их производство (мыловарение) основано на гидролизе (омылении) растительных масел или животных жиров путем взаимодействия с водным раствором щелочи, обычно натриевой, при 220-230 °С и давлении 0,2-0,5 МПа. При этом происходит гидролиз глицеридов – сложных эфиров глицерина и высших жирных кислот, с последующей нейтрализацией образовавшихся кислот. Охлажденная масса застывает, и её режут на куски. Хозяйственное и туалетное мыла и до сих пор сохраняют свое значение в качестве важных бытовых моющих средств. В туалетное мыло вводят различные ароматизаторы, красители, дезинфицирующие средства и другие добавки [190]. Некоторые сорта туалетного мыла приведены в таблице 7.

Слово «шампунь» происходит от английского shampoo – мыльная душистая жидкость. Шампуни обычно применяют для мытья волос и кожи головы. Кроме жидких, выпускаются шампуни в виде гелей, порошков, кремов, аэрозолей. Их ассортимент очень широк, в зависимости от типа волос, желаемого полезного воздействия и т.д. Существуют шампуни для нормальных, сухих и жирных волос, а также универсальные для волос любого типа. Есть шампуни для питания кожи головы, для придания волосам эластичности и блеска, для улучшения и укрепления структуры волос, для борьбы с перхотью. Имеются также красящие шампуни. Для изготовления шампуней используют анионные, неионогенные и амфотерные ПАВ, в том числе и на основе органических соединений серы, например триэтаноламониевые соли алкилсульфатов. В состав шампуней вводят витамины, ароматизаторы, экстракты трав и другие компоненты (таблица 8).

Таблица 7. Некоторые сорта туалетного мыла

Наименование мыла	Разработчик и производитель	Особенности состава	Примечания
1	2	3	4
«Цветы любви», «Дивный сад», «Глицериновое» и др.	ЗАО «Невская косметика» (Санкт-Петербург)	Натриевые соли жирных кислот животных жиров и растительных масел, вода, парфюмерная композиция, диоксид титана, ди-натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), диэтиленгликоль, борная кислота, бензойная кислота, лимонная кислота, триэтаноламин, хлорид натрия.	С запахами ландышей, сирени и др.
«Особое» «Абсолют»	ОАО «Свобода» (Москва) ОАО «Парфюмерно-косметическая компания «Весна» (Самара)	Типичный состав с добавлением антибактериальных компонентов.	Эффективно уничтожает вредные микроорганизмы, дезинфицирует порезы и царапины, предотвращает инфицирование угрей

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4
«Балет», «Банное», «Магнолия», «Детское», «Земляничное», «Бархатистое», «Хвойное», «Овсяное», «Молочное», «Осенний вальс», «Лесная полянка» и др.	Отечественные предприятия	Типичный состав с добавлением отдельных компонентов.	Широкий набор лезных свойств.
Лух («Люкс»), Самау («Камей»)	Производятся ОАО «Свобода» (Москва) по технологии Procter & Gamble («Проктер энд Гэмбл», Франция)	Натриевая соль животных жиров, кокосового и пальмового масел, диоксид титана, глицерин, натриевые соли ЭДТА, хлорид натрия, лимонная кислота, ароматизатор, краситель, вода. Дополнительно – подсолнечное масло.	Туалетное мыло нормальной или жирной кожи, с увлажняющим эффектом.

Окончание таблицы 7

1	2	3	4
Dove («Дав»)	Импортное от Lever Faberge («Левр Фаберже», Германия)	С повышенным содержанием глицерина и некоторых других компонентов.	Крем-мыло (наверть состоит увлажняющего крема)
Fa («Фа»)	Импортное от Schwarzkopf («Шварцкопф», Германия)	С молочком Алоэ Вера, специальным увлажняющим комплексом.	Для сухой кожи
Florena («Флорена»)	Импортное от Florena Cosmeric GmbH («Флорена Косметик ГмбХ», Германия)	С октилдодеканолом, ланолином и другими увлажняющими компонентами.	Крем-мыло для различных типов кожи
Duru («Дуру»), Palmolive («Палмо-»)	Импортные мыла со специальными	С добавками, повышающими качество.	

Таблица 8. Некоторые отечественные и импортные шампуни

Название	Разработчик и производитель	Особенности состава	Примечания
1	2	3	4
Некоторые отечественные шампуни и жидкие мыла			
«Красная линия»	ООО «Красная линия» (г. Одинцово Московской области)	Типичный состав: вода, ПАВ, алкиламида жирных кислот растительных масел, лимонная кислота, пищевые красители, экстракты лекарственных растений, парфюмерная композиция и др.	Серия шампуней, пен, бальзамов, жидких мыл
«Чистая линия»	ОАО Концерн «Калина» (г. Екатеринбург)	С экстрактами целебных трав: Melissa, шалфея, ромашки, тысячелистника, календулы.	Серия шампуней, пен, бальзамов, пенных ванн и др.
«Сто рецептов красоты»	ОАО Концерн «Калина» (г. Екатеринбург)	С использованием простокваша и других кисломолочных продуктов.	Серия шампуней, пен, бальзамов, пенных ванн и др.

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4
«Русское поле»	ООО «Фратти НВ» (Россия)	Вода, лаурилсульфат натрия (ПАВ), кокамидопропилбетаин, диэтаноламиды жирных кислот кокосового масла, натуральный экстракт пивных дрожжей, хлорид натрия, глицольдистеарат, лимонная кислота, красители, парфюмерная композиция.	Био-шампунь для всех типов волос с экстрактом пивных дрожжей. Пивные дрожжи благоприятно воздействуют на кожу головы, способствуют оздоровлению кожи головы и росту волос, препятствуют их выпадению.
«Рецепты бабушки Агафьи»	ООО «Первое решение» (Москва)	С экстрактами и маслами лекарственных трав и других растений, которые питают, укрепляют и восстанавливают кожу головы и волосы. Оказывают противовоспалительное действие.	Серия шампуней, мылов-ополаскивателей для ванн, крем-мыла, гелей-скрабов для волос, настои против выпадения.

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4
«Мишутка», «Маленькая фея», «Прин- цесса», «Кис- кис» и др.	Отечественные предприятия		Серии детских шам- пены для ванн, гел- душа и пр.
Некоторые импортные шампуни (или изготовленные в России по лицензиям иностранных фирм)			
Schauma («Шаума»)	Изготовлено ОАО «Хенкель-Эра» (г. Тосно Ленинградской обл.) по технологии Schwarzkopf & Henkel («Шварц- копф и Хенкель», Дюссельдорф, Германия)	Вода, ПАВ (натриевые соли – продукты гидролиза кокосо- вого и пальмового масел), хлорид натрия, хмель, панте- нол, ниацинамид, полиэти- ленгликоль ПЭГ-7, гидриро- ванное касторовое масло, витамины группы В, лимон- ная кислота, этоксилигликоль, пропиленгликоль, бутилен-	Серия шампуней и о- мов-ополаскивателей различных типов Для ежедневного волос. Наличие вита- мин группы В улучшает свойства.

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4
Garnier Fructis («Гарньер Фруктис»)	Изготовитель ЗАО «Л'Ореаль» (Москва) по технологии L'Oreal Paris (г. Париж, Франция)	С добавлением фруктовых кислот, витаминов, фруктозы и глюкозы.	Серия шампуней.
Herbina («Хербина»)	Изготовитель ООО «Балтийская Косметика» (г. Санкт-Петербург) по технологии Noiro Corp. (Финляндия)	С натуральным комплексом на основе экстрактов ягод и фруктов.	Шампунь для интенсивного мытья волос от себорейной перхоти для их укладки.
Londial Harmony («Лондиаль Хармони»)	Изготовитель ЗАО «Капелла» (г. Дзержинск) по технологии Londa GmbH (г. Лейпциг, Германия)	С добавлением компонентов против перхоти, укрепляющих, восстанавливающих, придающих объем и блеск и т.д.	Серия шампуней.
Gliss Kur («Глисс Кур»)	Изготовитель ЗАО «Капелла» (г. Дзержинск) по технологии Schwarzkopf & Henkel («Шварц-копф и Хенкель»)	С добавками для восстановления естественного цвета волос, придания блеска, предотвращения выпадения волос.	Шампуни и бальзамы.

Окончание таблицы 8

1	2	3	4
Head and Shoulders («Хэд энд Шолдерс»)	Импорт от Procter & Gamble (Франция)	С морскими минералами и витаминами.	Шампуни и бал ополаскиватели.
Herbal Es- sences («Хербэл Эссенсез»)	Импорт от Procter & Gamble (Франция)	С экстрактами ромашки, алоэ и других лекарственных трав.	Шампуни и бальзам различных типов вол
Shamtu («Шамту»)	Импорт от Procter & Gamble (Франция)		Шампуни и бальзам различных типов вол
Karmasin («Кармазин»)	Импорт от Florena Cosmetic GmbH (г. Вальдхайм, Германия)	С провитамином B5 для со- хранения влажности и блеска волос, их укрепления и по- вышения эластичности.	Шампунь
Emeron («Эмерон»)	Импорт от PT Lion-inojaya (Индо- незия). Изготовлено по лицензии	С биодобавкой, экстрактом розы и силиконовой эмульси-	Увлажняющий и п навливающий шамп

2.5. Чистящие средства

Чистящие средства предназначены для чистки и мытья твердых поверхностей: металлических, эмалированных, пластмассовых, стеклянных, деревянных, керамических и др. Применяются в виде порошков, кремов, паст, жидкостей, эмульсий, суспензий, аэрозолей, а также в виде препаратов, нанесенных на гибкую подложку. Чистящие средства бывают абразивные и безабразивные. Абразивные средства содержат измельченные абразивные материалы (абразивы). Их название происходит от латинского *abrasio* (соскабливание). Это вещества повышенной твердости, применяемые в массивном или измельченном виде, для механической обработки других материалов – шлифования, резания, истирания, заточки, полирования и т.д. К естественным абразивам относятся кремнь, наждак, пемза, корунд, алмаз и др., к искусственным – электрокорунд, карбид кремния, боразон, эльбор, синтетический алмаз и др. Абразивные чистящие средства часто содержат, кроме самого абразива, различные ПАВ, силикаты и фосфаты натрия, соду, ароматизаторы и другие компоненты. В абразивные пасты обычно вводят глицерин и этиленгликоль с целью смягчения кожи рук и предохранения препарата от высыхания. Обычная область применения абразивных чистящих средств – шлифование и полирование изделий из металла, стекла и пр.

Безабразивные чистящие средства – это, чаще всего, порошки, содержащие триполифосфат натрия, карбонат натрия, дезинфицирующие добавки и др. Выпускаются и жидкие безабразивные, содержащие ПАВ, мочевины (в качестве комплексона), органические растворители и др.

Всё более широкое распространение получают абразивные и безабразивные чистящие средства на гибких подложках из тканей или нетканых материалов, пропитанных моюще-чистящим составом. Они удобны в применении, не пылят, не высыхают и могут использоваться многократно. Некоторые современные чистящие средства приведены в таблице 6.

Чистящие средства непрерывно совершенствуются, их ассортимент постоянно расширяется. Примером отечественного

усовершенствованного чистящего средства является универсальный чистящий крем «Санита», выпускаемый ЗАО «Ступинский химический завод» (Ступино). Область его применения – чистка пластмассовых, эмалированных, хромированных поверхностей, а также изделий из стекла, фаянса, фарфора, нержавеющей стали, серебра. «Санита» удаляет грязь и жир, придает блеск очищаемой поверхности. В состав «Саниты» входят ПАВ, абразивный наполнитель, загуститель и ароматизатор. Похожим действием обладает чистящая паста «Скайдра», которая производится на ООО «Интерхим-Химик» (Санкт-Петербург). Её применяют для чистки ванн, раковин, унитазов, кафеля, плитки, кухонных плит.

Налажено производство и некоторых вспомогательных средств для повышения качества стирки, мытья и чистки. Например, ЗАО «Фабрика бытовой химии» (Дзержинск) производит жидкий кислородсодержащий отбеливатель «Лебедь» для белых тканей, в том числе шерстяных и шелковых. «Лебедь» содержит как кислородсодержащий, так и оптический отбеливатели. Благодаря этому, он способен эффективно удалять пятна чая, кофе, вина, варенья, ягод. Аналогично по действию жидкое отбеливающее и дезинфицирующее средство «Белизна» на основе гипохлорита натрия. Это средство выпускается ООО «Пэт-форм» (Санкт-Петербург).

Эффективным безабразивным чистящим средством для мытья стекол является новый аэрозоль Ажак («Аякс»). Он выпускается ЗАО «Колгейт-Палмолив» (Москва) по технологии Colgate-Palmolive. В его состав входят вода, менее 5 % этилового спирта, n (2-гидроксиэтил)-триметиламмоний-хлорид, бутиловый эфир пропиленгликоля (весьма эффективный универсальный растворитель), гидроксид аммония (водный раствор аммиака издавна применяют для мытья стекол), лаурилэтоксисульфат натрия (в качестве ПАВ для гомогенизации системы).

Не менее эффективны жидкие безабразивные чистящие средства «Супер Мускул» и «Мистер Мускул», выпускаемые фирмами «СК Джонсон» (Киев, Украина) и ООО «Аврос» (Москва) по технологии SC Johnson (Нидерланды). Пригодны для мытья оконного, витринного, автомобильного стекла, зеркал, кафеля, внешних панелей электробытовых приборов, хромиро-

ванных поверхностей и поверхностей из нержавеющей стали. «Супер Мускул» и «Мистер Мускул» содержат изопропиловый спирт для усиления моющего действия.

Весьма популярен новый чистящий и дезинфицирующий гель Comet («Комет») для уборки на дому. Он удаляет жир, грязь и пятна с различных предметов. Особенно удобен для чистки плит, ванн, раковин и т.п. В его составе не более 5 % ПАВ, мыло и хлорсодержащие отбеливатели. Продукт разработан фирмой Procter & Gamble (Франция). Производство освоено совместным предприятием ООО «Проктер энд Гэмбл – Новомосковск» (г. Новомосковск Тульской области).

Нельзя не упомянуть и об актуальной в домашних условиях проблеме устранения засоров в трубах. На помощь традиционным вантузам и тросам пришла химия. Отечественное средство «Крот» предназначено для растворения загрязнений в канализационных трубах. Основа его состава – натриевая щелочь (работать в резиновых перчатках и защитных очках!). Выпускается «Крот» на «АМС Медиа» (Москва) и других предприятиях. Более эффективно импортное средство для той же цели Tiret («Тирет»). Это гель для очистки труб от засоров. «Густая структура геля позволяет ему проникать глубоко в трубу к месту засора даже при наличии воды», - пишут в рекламе. В состав «Тирета» входят ПАВ, натриевая щелочь и гипохлорит натрия. Производитель – Reckitt Benckizer (Польша).

2.6. Полироли

Полировочные средства, или полироли, применяют для сглаживания (полирования) различных поверхностей, обычно после чистки. В технике полирование проводят с целью уменьшения шероховатости поверхности различных изделий и деталей для придания им специальных эксплуатационных свойств. В быту полирование ведут чаще всего для придания изделию красивого внешнего вида, декоративного или зеркального блеска. Полирование осуществляют различными методами: механическими, химическими, химико-механическими, электрохимическими и другими. Для бытового полирования применяют поли-

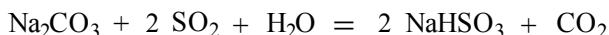
роли в виде порошков, паст, суспензий, эмульсий, растворов, аэрозолей. Полировочные порошки и пасты по химической природе мало отличаются от рассмотренных выше абразивных чистящих средств, но используются в более дисперсном виде (размер частиц 0,1-0,5 мкм). В пасты добавляют ПАВ, масла, полимерные связующие и другие компоненты. Типичная паста для полирования металлических изделий содержит мел (измельченный механический полироль), мыло (моющий компонент), щавелевую кислоту (растворитель оксидной пленки и комплексон для снятия ржавчины), олеиновую или стеариновую кислоты (связующие) и водный раствор аммиака (для смягчения кожи рук). По тому же принципу изготавливаются и средства для ухода за мебелью, но их обычно выпускают на масляной или восковой основе, твердый полироль заменяют на различные растворители, вводят ПАВ, ароматизатор, краситель и дезинфектант.

В частности, эффективный жидкий полироль для мебели «Пронто» производится на совместном предприятии «СК Джонсон» (Киев) по технологии «SC Johnson» (Нидерланды). «Пронто» возвращает дереву его естественную красоту, позволяет скрыть повреждения, улучшает внешний вид и сохраняет поверхность дерева. Он удаляет следы пальцев и другие пятна, придает блеск и защищает мебель. Выпускается в виде крема и аэрозоля. В состав «Пронто» входят ПАВ, загуститель, жидкий силикон, олеиновая кислота, парафин, воск, консервант, отдушка, вода и другие компоненты.

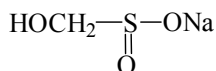
2.7. Кондиционеры, бытовые отбеливатели, антинакипины и антистатика

Выше уже говорилось о применении оптических отбеливателей для обработки полимерных материалов. В быту (в процессе стирки или после нее) также используются отбеливатели. Наряду с оптическими отбеливателями, которые маскируют загрязнения, широко используются химические отбеливатели, разрушающие загрязнения. Химические отбеливатели – это сильные окислители (кислородсодержащие и хлорсодержащие

соединения) или сильные восстановители (серосодержащие соединения). Хлорные отбеливатели обычно содержат в качестве основных компонентов хлорную известь или гипохлорит натрия. Они отбеливают хлопчатобумажные и льняные ткани, а также ткани из синтетических волокон (капрона, нейлона и т.п.). Бесхлорные отбеливатели изготавливают на основе персульфата калия и других окислителей, не содержащих хлор. Их применяют для отбеливания всех тканей, за исключением шерсти, шелка и синтетики. Из серосодержащих восстановителей часто используется гидросульфит натрия, получаемый в химической промышленности пропусканием сернистого газа через насыщенный раствор соды:



Наряду с гидросульфитом натрия применяют ронгалит



Он является продуктом взаимодействия формальдегида с дитионитом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Серосодержащие восстановители отбеливают любые ткани.

В таблице 6 приведены некоторые отбеливатели, используемые в составе стиральных порошков или отдельно, а также родственные средства для тех или иных улучшителей качества белья после стирки (кондиционеры). Среди относительно новых средств этого типа можно отметить Асе («Ас») – отбеливающий усилитель стирального порошка. Благодаря совместному действию активного кислорода (без хлора) и биологических добавок, «Ас» активно удаляет трудновыводимые пятна с белых и цветных тканей уже при невысокой (30–40 °С) температуре. В составе этого средства не более 5 % анионных ПАВ, 15–30 % кислотсодержащих отбеливателей, 5–15 % фосфатов, а также биологически активные ингредиенты (энзимы), поликарбоксилаты и др. Производится «Ас» на АК «Новомосковскбытхим» (г. Новомосковск Тульской области) по технологии Procter & Gamble («Проктер энд Гэмбл»). На этом же предприятии выпускается и

жидкий кондиционер для белья Lenor («Ленор»). Он придает белью мягкость, свежесть, антистатические свойства, способствует сохранению формы изделия, защищает ткань от преждевременного износа, сохраняет яркость цветов, облегчает глажение белья. В состав «Ленора» входят 5-15 % катионных ПАВ и консерванты.

Кроме того, в Новомосковске производится по технологии Ost-West Korporation (OWK, Швейцария) аэрозоль «Антистатик». Он предназначен для антистатической обработки синтетических материалов, в том числе пластмасс и полимерных покрытий. Основу этого средства составляют ПАВ, растворитель, ароматизатор и углеводородный пропеллент.

Можно также назвать отечественный антистатик-аэрозоль «Лира», который производится на ОАО «Арнест» (г. Невинномысск Ставропольского края). Растворителем в данном случае служит этиловый спирт, в котором растворена смесь ПАВ – полиоксиэтиленгликолевых эфиров высших жирных спиртов. В состав «Лиры» входят также ароматизатор и ингибитор коррозии. Давление в баллончике создается с помощью углеводородного пропеллента.

Пользуются спросом и отечественные кислородсодержащие отбеливатели «Лебедь» (производства ЗАО «Фабрика бытовой химии» в г. Дзержинске) и «Белизна» (производства ООО «Пэт-форм» в Санкт-Петербурге). Их применяют для отбеливания при стирке изделий из хлопчатобумажных, шелковых, шерстяных и синтетических тканей. В состав этих средств входят кислородные и оптические отбеливатели, стабилизаторы и парфюмерные добавки.

Химические вещества, предназначенные для умягчения жесткой воды или для удаления с внутренних стенок приборов «накипи», называются антинакипинами. Накипь – это твердые отложения, образующиеся при кипячении жесткой воды в результате выпадения осадков карбонатов кальция и магния, оксида и сульфата железа, других солей. Применять для растворения накипи сильные минеральные кислоты нельзя, ввиду быстрого разрушения стенок из металла и эмали. Поэтому в быту обычно применяют средства, содержащие слабые органические

кислоты – щавелевую, лимонную, адипиновую и др. Антинакипины выпускают в виде порошков, в состав которых вводят, наряду с органическими кислотами, добавки хлорида аммония (создающего при гидролизе слабо кислую среду) и комплексоны, обычно тиомочевину.

В последние годы считается более предпочтительным умягчение жесткой воды непосредственно в ходе стирки, а также предотвращение образования накипи. Примером антинакипина этого типа является Calgon («Калгон») производства польской фирмы «Рекитт Бенкизер», добавляемый к стиральному порошку. В качестве реагентов-умягчителей в составе «Калгона» используются триполифосфат натрия и сода. Будучи загружен в машину вместе с основным стиральным порошком, «Калгон» предотвращает оседание накипи на деталях машины и, к тому же, способствует экономии стирального порошка.

В этой главе мы рассказали далеко не обо всех средствах бытовой химии на основе СМС. Более полные сведения можно почерпнуть из специальной литературы, технических описаний, рекламы и сайтов сети Интернет.

Глава 3

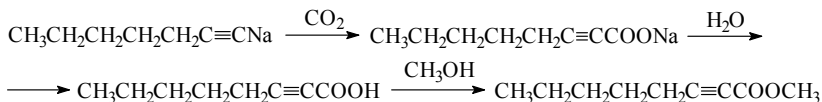
СИНТЕТИЧЕСКИЕ ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Душистые вещества — это органические соединения с приятным запахом, которые используются для производства многочисленных парфюмерных косметических изделий. Выше уже упоминалось о применении душистых веществ в производстве СМС, мыла и других средств бытовой химии.

Парфюмерия (от франц. *parfum* — приятный запах, духи) — общее название духов, одеколонов и туалетной воды. Косметика (от греч. *kosmētike* — искусство украшать) — общее название различных средств для ухода за кожей, зубами, волосами и ногтями. К косметике относят кремы, лосьоны, пудру, зубную пасту и т.п. Душистые вещества очень распространены в природе. Они содержатся в эфирных маслах и душистых смолах, выделяемых из цветов, плодов, листвы, хвои и других растительных, а также и животных продуктов.

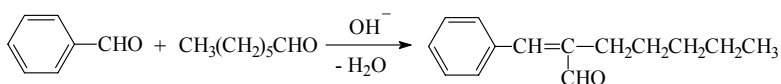
3.1. Общие сведения о душистых веществах

С древности до девятнадцатого столетия душистые вещества умели получать только из природных продуктов. Одним из первых синтетических душистых веществ был β-фенилэтиловый спирт. Долгое время его выделяли из лепестков розы, а в девятнадцатом веке установили строение и научились синтезировать. К настоящему времени синтезированы почти все душистые вещества, ранее добывавшиеся из природного сырья. Более того, синтезированы многие душистые вещества, не обнаруженные в природе. Например, синтезирован метиловый эфир 2-гептин-1-карбоновой кислоты (фолион) действием CO_2 на гептини́д натрия с последующим гидролизом и взаимодействием с метанолом:



В природе фолион не найден. Представляет собой жидкость с сильным и резким запахом, который при разбавлении приобретает запах фиалки.

Еще одним примером не найденного в природе синтетического душистого вещества является α -пентилкоричный альдегид (жасмин-альдегид, жасмональ). Он обладает прелестным запахом цветов жасмина и широко применяется для изготовления парфюмерных композиций, ароматизирующих ингредиентов для туалетного мыла, ароматизаторов для пищевых продуктов. Получается альдольно-кратоновой конденсацией гептанола с бензальдегидом в водно-спиртовой среде в присутствии щелочи:



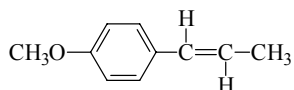
Синтез душистых веществ позволяет расширить их ассортимент и сохранять растения и животных. Так, при выделении натурального розового масла на каждый килограмм масла необходимо перерабатывать около трех тонн лепестков розы. В то же время синтетический носитель запаха розы, β -фенилэтиловый спирт, в современной парфюмерно-косметической и химической промышленности производится в больших количествах.

Для использования любого душистого вещества на практике к нему предъявляется комплекс требований. Кроме приятного запаха, душистое вещество должно быть химически устойчивым, обладать достаточно высокой летучестью, растворимостью, нетоксичностью. Большое значение имеет наличие доступной сырьевой базы и экономичной технологии производства синтетического душистого вещества. Современные духи выпускаются на основе сложной многокомпонентной смеси пахучих веществ («парфюмерной композиции»). Такая композиция состоит из нескольких десятков химических веществ, придающих ей необходимые свойства. Следовательно, современные духи — это в высшей степени наукоёмкая продукция, для производства которой требуется высокий уровень развития химической и парфюмерно-косметической промышленности. Мировое произ-

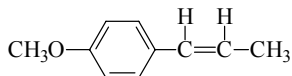
водство душистых веществ превышает 100 тысяч тонн/год. Их ассортимент достигает многих сотен наименований. В СССР производилось около трети наименований из мирового ассортимента душистых веществ. К сожалению, за последние 10—15 лет эти позиции утрачены, отечественная наука и промышленность пришли в упадок, и основная часть рынка этих видов продукции комплектуется за счет импорта. Некоторые синтетические душистые вещества приведены в таблице 9.

3.2. Связь между химическим строением и запахом

В настоящее время еще нет стройной теории, которая позволяла бы предсказывать запах вещества на основании строения его молекулы. Тем не менее, выявлены некоторые закономерности. В частности, увеличение количества одинаковых функциональных групп в одной молекуле приводит, как правило, к ослаблению или даже к полному исчезновению запаха. Это наблюдается при переходе от одноатомных спиртов к многоатомным и в других подобных случаях. Установлено также влияние изомерии на запах. Например, запах альдегидов изо строения сильнее, чем у альдегидов нормального строения. Интересно, что даже тонкие различия в структуре изомеров могут сильно влиять на запах вещества. Это относится, например, к стереоизомерам. Так, пара-метоксипропенилбензол (анетол) существует в виде транс- и цис-изомеров:

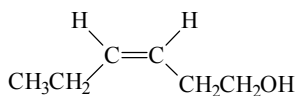


транс-анетол

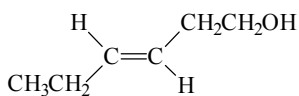


цис-анетол

При этом транс-анетол имеет широкое применение в качестве душистого вещества с запахом аниса, в то время как цис-анетол не применяется, поскольку имеет резкий неприятный запах и гораздо более токсичен. Другим характерным примером является различие между стереоизомерами 3-гексен-1-ола:

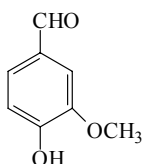


цис-3-гексен-1-ол

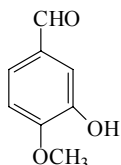


транс-3-гексен-1-ол

цис-3-гексен-1-ол обладает запахом свежей зелени («спирт листьев»), а транс-изомер имеет запах хризантемы. Спирт листьев входит в состав многих современных парфюмерных композиций, имеющих запах цветов с оттенком зелени. Транс-изомер не получил столь широкого применения. Можно указать и на наличие общеизвестного приятного запаха у ванилина и его отсутствие у изованилина:

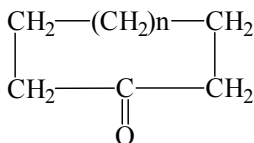


ванилин



изованилин

Запах макроциклических кетонов типа

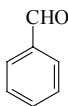


зависит от числа атомов углерода в цикле. Кетоны C_{10} – C_{12} имеют запах камфоры, кетоны C_{13} — запах кедра, кетоны C_{14} – C_{18} — мускусный запах. При дальнейшем увеличении n запах постепенно исчезает

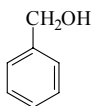
Влияние замены функциональной группы (при похожем углеродном скелете) на изменение запаха можно видеть на примере производных цитраля (таблица 9). С другой стороны, сходным запахом могут обладать вещества, сильно различающиеся по химическому строению. Мускусный запах могут иметь и

макроциклические кетоны, и нитропроизводные алкилбензола, и некоторые другие вещества. Запах розы имеет и β -этиловый спирт, и α -трихлорметилбензилацетат (розатон), и 3-метил-1-фенил-3-пентанол, и гераниол, и некоторые другие душистые вещества.

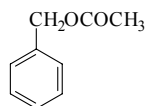
В заключение этой темы интересно проследить влияние функциональных групп у некоторых производных бензола на их запахи:



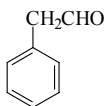
бензальдегид
(запах горького миндаля)



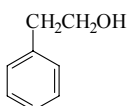
бензиловый спирт
(запах слабый, ароматический)



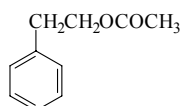
бензилацетат
(запах цветов жасмина)



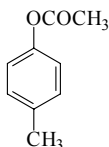
фенилацетальдегид
(запах гиацинта)



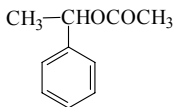
β -фенилэтиловый спирт
(запах розы)



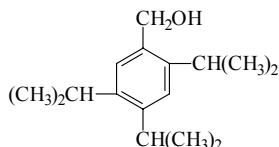
β -фенилэтилацетат
(запах фруктов)



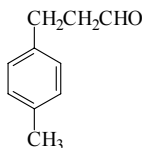
пара-крезилацетат
(запах нарциса)



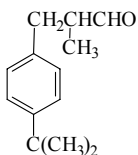
ацетат α -фенил-этилового спирта
(запах гардении)



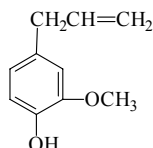
триизопропилбензиловый спирт
(запах мускуса)



френаль
(запах арбуза)

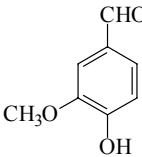
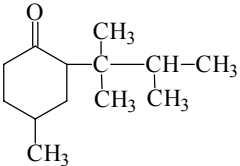


лилияльальдегид
(запах лилии)


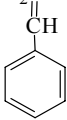
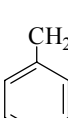


эвгенол
(запах гвоздики)

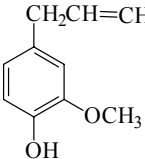
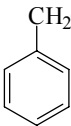
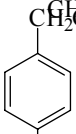
Таблица 9. Некоторые синтетические душистые вещества [190]

№№	Название	Структурная формула	Метод синтеза	Запах
1	2	3	4	Запах
1	4-гидрокси-3-метокси-бензальдегид		Формилирование 2-метоксифенола (гваякола)	Запах корицы
2	4-метил-2-(1,1,2-триметилпропил)-циклогексан (ветивон)		Алкилирование пара-крезола 2,3-диметилбутеном-2 с последующим каталитическим гидрированием бензольного ядра и дегидрированием циклического спирта в кетон	Запах ветивера
	2-бензилбутаналь-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CHO}$	Альдольная конденсация бензальдегида с масляным альдегидом	Запах ванили

Продолжение таблицы 9

1	2	3	4	
5	Фенилацетальдегид	CH_2CHO 	Каталитическое дегидрирование 2-фенилэтанола	Запах жасми
6	2-бензилиденоктаналь-1 (α-гексил-коричный альдегид)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHO}$ 	Альдольная конденсация бензальдегида с октаналем	Запах жасми
	α-метил-пара-трет-бутилгидрокоричный альдегид (лилиальальдегид)	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ 	1) алкилированием бензола изобутиленом; 2) хлорметилирование полученного трет-бутилбензола формальдегидом и соляной кислотой;	Запах

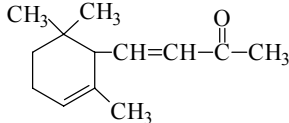
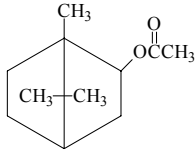
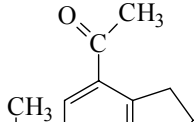
Продолжение таблицы 9

1	2	3	4	5
8	4-аллил-2-метоксифенол (эвгенол)		Природный (выделяют из цветочных эфирных масел). Разработаны методы синтеза	Запах гвоздики
9	3-(пара-толил)-пропаналь-1 (френаль)		Альдольная конденсация параметилбензальдегида с ацетальдегидом, с последующим каталитическим гидрированием	Запах арбуза
10	4-(пара-гидроксифенил)-бутан-2-он		Альдольная конденсация параметилбензальдегида с ацетоном, с последующим каталитическим гидрированием	Запах магнолии

Продолжение таблицы 9

1	2	3	4	5
12	3,7-диметилокта-2,6-диеналь (цитраль)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \backslash \\ \text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCHO} \\ \text{CH}_3 / \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	Синтез на основе изопрена в 9 стадий или на основе ацетона и ацетилена	Запах л
13	3,7-диметилокт-6-ен-1-ол (цитронеллол)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \backslash \\ \text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3 / \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	Каталитическим гидрированием цитраля	Запах с от розы
14	3,7-диметилокт-6-енилформиат (цитронеллилформиат)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \backslash \\ \text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH} \\ \text{CH}_3 / \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$	Этерификация цитронеллола муравьиной кислотой	Запах с от герани
15	3,7-диметилокта-1,6-диен-3-ол (линалоол)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \backslash \\ \text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 / \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	Природный или синтетический	Запах с от ландыш

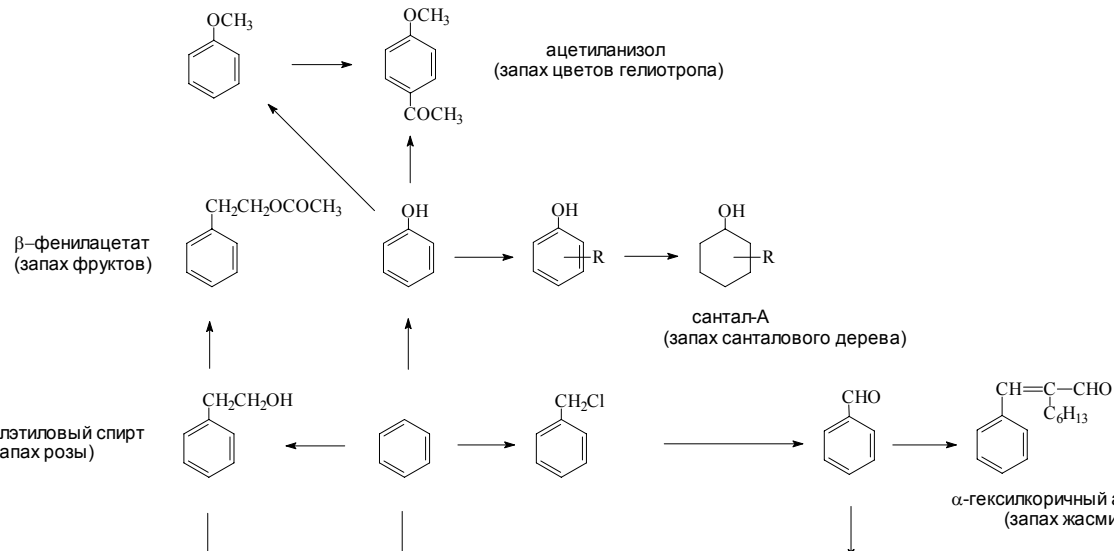
Окончание таблицы 9

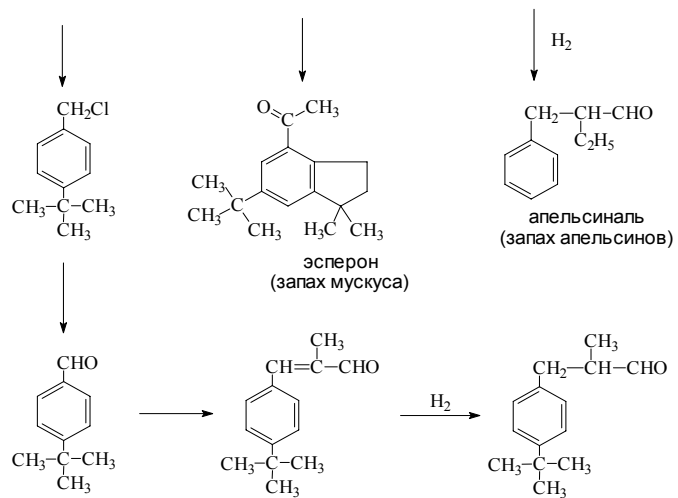
1	2	3	4	5
18	4-(2,6,6-триметил-циклогекс-2-енил)-бут-3-ен-2-он (α -ионон)		Синтез из цитраля и ацетона в две стадии	Запах с от фиалки
19	2-ацетоксиборнан (пихтасин)		Синтез из камфена и уксусной кислоты	Запах х
20	1,1-диметил-6-трет-бутил-4-ацетилиндан (эсперон)		Циклоалкилирование трет-бутилбензола изопреном, с последующим ацелированием	Запах са

3.3. Методы синтеза душистых веществ

Одним из первых синтетических душистых веществ является β -фенилэтиловый спирт. До синтеза его выделяли из розового масла, где его содержание доходит до 65 %. Сейчас его производят в промышленности взаимодействием бензола с окисью этилена в присутствии хлористого алюминия или каталитическим гидрированием окиси стирола. Чаще используется первый метод. Но сам по себе синтез еще не дает продукта нужного качества. Продукт парфюмерной чистоты получают четырехстадийной очисткой продукта-сырца. Очистка включает омыление хлорсодержащих примесей, нейтрализацию, промывку, отгонку примесей с водяным паром, вакуумную ректификацию целевого продукта. Продукт с содержанием основного вещества 99,0 % относят к первому сорту. Продукт высшего сорта должен содержать 99,97—99,99 % основного вещества и получить не ниже 4,5 баллов при органолептической оценке. Такой продукт имеет парфюмерное качество, обладая нежным запахом розы. Его применяют для составления парфюмерных композиций, ароматизаторов для туалетного мыла, при приготовлении ароматических пищевых эссенций, а также для синтеза некоторых других душистых веществ. Чаще всего получают различные сложные эфиры β -фенилэтилового спирта, обладающие разнообразными приятными запахами и оттенками запахов. Например, формиат β -фенилэтилового спирта имеет смешанный запах хризантемы и розы, ацетат — запах фруктов и зелени, пропионат — запах фруктов с оттенками розы и лилии, изобутират — смешанный запах розы и фруктов, изовалерат — запах абрикоса с оттенком розы, фенилацетат — запах гиацинта и мёда, циннамат — запах бальзамический с оттенком розы и т.д.

Наряду с β -фенилэтиловым спиртом, на основе бензола можно синтезировать множество других душистых веществ (схема 1). Присоединение к β -фенилэтиловому спирту винилбутилового эфира дает соответствующий смешанный ацеталь, называемый «гиацинталем» за его приятный запах гиацинта с оттенком зелени. Другое направление связано с фенолом. На схеме 1 показаны два примера: метилирование фенола и после





дующее ацетилирование в ацетиланизол с цветочным запахом гелиотропа, а также алкилирование фенола камфеном (R-бициклический терпеновый радикал $C_{10}H_{17}$) и последующее гидрирование в терпенилциклогексанола. Последние обладают ценным запахом санталового направления и известны под названием «сантал-А». Третий маршрут связан с хлорметилизацией бензола, с последующим превращением бензилхлорида в бензальдегид по реакции Соммле. Бензальдегид высокой (не ниже 99 %) степени чистоты, получаемый бисульфитной очисткой технического бензальдегида с последующей четкой ректификацией, имеет запах горького миндаля и применяется для составления парфюмерных композиций и изготовления ароматических пищевых эссенций. Но гораздо ценнее другие душистые вещества, получаемые из бензальдегида. Альдольно-кетоновая конденсация бензальдегида с октаналем приводит к α -гексилкоричному альдегиду с запахом цветов жасмина. Аналогичная конденсация, но с масляным альдегидом, с последующим гидрированием промежуточного α -этилкоричного альдегида, позволяет получать ценнейшее душистое вещество «апельсинкаль». Последнее характеризуется комбинированным цветочно-апельсиновым запахом с пряным оттенком.

Интересное направление в синтезе душистых веществ связано с алкилированием бензола в трет-бутилбензол. Алкилирование может быть осуществлено триметилкарбинолом в присутствии серной кислоты (старый метод) или более совершенным методом — непосредственно изобутиленом на алюмосиликатных катализаторах, например цеолитных. Новый метод позволяет избежать образования крайне вредных и трудноутилизуемых сернокислотных отходов, и поэтому легко осуществим в достаточно больших масштабах. Это делает трет-бутилбензол доступным для дальнейших синтезов. На схеме 1 показаны два таких синтеза. Первый — хлорметилирование, с последующим получением по реакции Соммле трет-бутилбензальдегида, его последующая альдольно-кетоновая конденсация с пропионовым альдегидом и гидрирование промежуточного ненасыщенного альдегида. Конечным продуктом этой цепочки превращений является α -метил-пара-трет-бутил-гидрокоричный альде-

гид. За нежный запах лилии его называют «лиллиальальдегидом». Второй синтез на основе трет-бутилбензола (схема 1) направлен на получение 1,1-диметил-4-трет-бутил-6-ацетилиндана («эсперона»). Эсперон — ценное душистое вещество с мускусным запахом, используется как компонент парфюмерных композиций, отдушка и фиксатор запаха. Синтез эсперона был разработан в Институте синтетических и натуральных душистых веществ (Москва) и осуществлен на полужаводской установке опытного завода ОАО НИИ «Ярсинтез» (бывший НИИМСК, Ярославль). Синтез включает две стадии: циклоалкилирование трет-бутилбензола изопреном в присутствии серной кислоты с получением 1,1-диметил-3-трет-бутилиндана и последующее ацелирование замещенного индана уксусным ангидридом в среде нитробензола в присутствии хлорида алюминия с образованием эсперона. Не менее важной, чем синтез, является технологическая операция выделения эсперона из продуктов синтеза и очистка эсперона-сырца до высокой («парфюмерной») степени чистоты, которая должна быть не ниже 99 % по массе.

Таким образом, на основе бензола могут быть получены разнообразные синтетические душистые вещества. При этих синтезах применяется, за немногим исключением, стандартный набор технологических операций и однотипное оборудование. Это дает возможность создать комплексное производство разнообразных ценных продуктов на общей сырьевой базе по гибкой технологии многоцелевого назначения. Особенности и технико-экономические преимущества таких производств рассмотрены в монографии [178].

На схеме 2 показан еще один пример подобного рода — синтеза цитраля и его производных на основе изопрена. Синтез цитраля из изопрена осуществляется в шесть стадий:

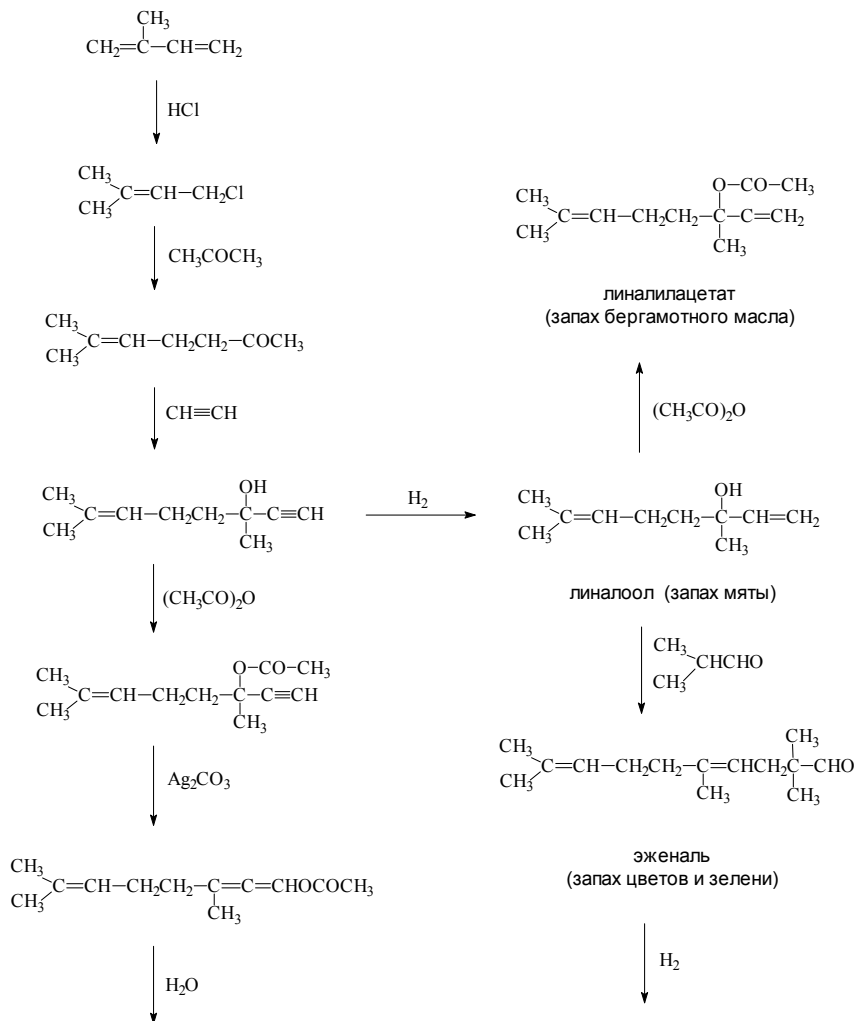
- 1) гидрохлорирование изопрена;
- 2) конденсация полученного аддукта с ацетоном в ненасыщенный кетон;
- 3) присоединение по кетонной группе ацетилена в ненасыщенный ацетиленовый спирт;
- 4) ацелирование ненасыщенного ацетиленового спирта уксусным ангидридом;

- 5) ацетилен-алленовая перегруппировка в присутствии карбоната серебра
- 6) гидратация алленового производного в 3,7-диметил-2,6-октадиеналь-1 (цитраль).

Цитраль — ценное душистое вещество с запахом лимона. Натуральный цитраль выделяют из эфирных масел (лемонграссового, кориандрового), а синтетический — получают по описанному выше способу из изопрена. Цитраль применяют для составления парфюмерных композиций, отдушек для туалетного мыла, для изготовления ароматических пищевых эссенций, а также для синтеза других душистых веществ. Селективным гидрированием полупродукта синтеза цитраля, ацетиленового спирта, получают 3,7-диметил-1,6-октадиен-3-ол (линалоол) с запахом мяты. Конденсация линалоола с изомасляным альдегидом дает 2,2,5,9-тетраметил-4,8-дека-диеналь-1 (эженаль), обладающий запахом цветов с оттенком зелени. Гидрирование альдегидной группы эженала позволяет получать соответствующий ненасыщенный спирт (эженол) с цветочно-древесным запахом. Другое направление связано с синтезами на основе самого цитраля. На схеме 2 показан один из таких маршрутов синтеза. Каталитическим гидрированием цитраля получают 3,7-диметил-октен-6-ол (цитронеллол) — ценное душистое вещество с нежным запахом розы. Этерификация цитронеллола муравьиной кислотой дает соответствующий формиат (цитронеллилформиат) с запахом цветов герани.

3.4. Некоторые современные парфюмерно-косметические средства

Современный ассортимент парфюмерно-косметических средств необычайно широк: духи, одеколоны, туалетная вода, туалетные мыла и шампуни, кремы, пудры, зубные пасты, губные помады, тени, тушь для ресниц, лаки для ногтей, фиксаторы причесок и крем-краски, всевозможные салфетки, тампоны, палочки и прокладки, дезодоранты и антиперспиранты и т. д. — всё не перечислить. Только одних духов насчитываются сотни видов — люди весьма изобретательны во всем, что касается



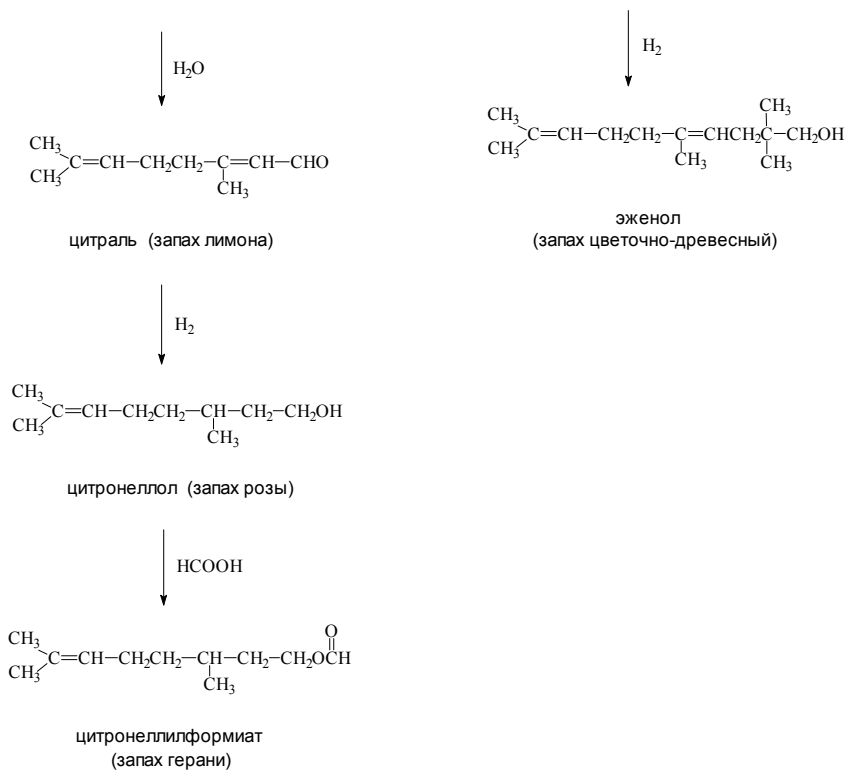


Схема 2. Синтез цитраля и его производных на основе изопрена

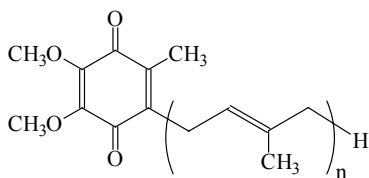
усиления своей привлекательности. Не меньшее разнообразие и среди кремов. Существуют кремы для лица, для рук и для ног, кремы питательные, очищающие, смягчающие, увлажняющие, маскирующие, массажные, лечебно-профилактические, кремы для бритья и после бритья, кремы от морщин, кремы от загара и для загара и др. Всё это производится парфюмерно-косметической промышленностью, которая в промышленно развитых странах является весьма мощной и наукоёмкой отраслью.

Духи, одеколоны и туалетная вода представляют собой парфюмерную композицию, растворенную в водно-спиртовой среде, с небольшими добавками некоторых специальных компонентов для усиления тех или иных полезных свойств. Состав парфюмерной композиции обычно не расшифровывается и является секретом фирмы. Выше были приведены некоторые душистые вещества для применения в парфюмерных композициях. Подбор качественного и количественного состава парфюмерной композиции дает возможность изменять характер запахов и оттенков, и это высоко оценивается специалистами в данной области.

Некоторые современные косметические средства приведены в таблице 10. Часто они весьма сложны по составу, и это обеспечивает им необходимый комплекс полезных свойств. Рассмотрим некоторые из них более подробно. Популярный импортный крем после бритья «Нивея для мужчин» состоит более чем из 20 компонентов. Его основой является гидролизованное кокосовое масло. Кокосовое масло — типичный представитель растительных жиров. По химическому составу кокосовое масло — это смесь триглицеридов насыщенных жирных кислот: миристиновой $C_{13}H_{27}COOH$, пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$, лауриновой $C_{11}H_{23}COOH$ и др. Кроме того, в состав кокосового масла входят до 10 % триглицеридов ненасыщенных жирных кислот, преимущественно олеиновой кислоты $C_{17}H_{33}COOH$. Последние весьма склонны к окислению кислородом воздуха в твердые продукты, из-за чего масло при длительном хранении «высыхает». Это нежелательное свойство устраняется с помощью каталитического гидрирования. Гидрированное кокосовое масло имеет хорошую устойчивость при хранении. Оно представляет собой твердый легкоплавкий продукт ($T_{пл} = 20-25\text{ }^{\circ}C$). Является

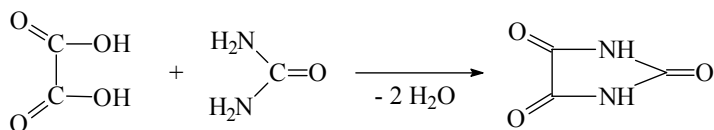
высококачественной нетоксичной смазкой для кожи, с целью её смягчения, придания эластичности, предохранения от раздражения и воспаления после бритья. При гидрировании кокосового масла в качестве побочных продуктов образуются глицерин, его эфиры, высшие жирные спирты и др. Они не отделяются и остаются в гидрированном кокосовом масле, а значит и в составе крема. Поэтому сложный состав того или иного косметического средства совсем не означает, что все указанные компоненты специально вводятся. Они образуются в процессе изготовления, определяются химическим анализом и перечисляются в характеристике изделия. Часто они придают изделию дополнительные полезные свойства. Например, в состав рассматриваемого крема входят высшие спирты (обладающие смягчительным, эмульгирующим и депрессорным действием), сложные и простые эфиры (пластификаторы и антисептики) и т.д. Крем дополнительно обогащен морскими минералами, что улучшает состояние и сохраняет здоровье кожи. Добавление витаминов E, F и B₅ поддерживает естественные защитные свойства кожи и способствует её регенерации.

Импортный тональный (матовый) крем Q₁₀ предназначен для маскировки мелких дефектов кожи и защиты от УФ-излучения. Придает коже молодой бархатистый вид, защищает её от преждевременного старения. Хорошо впитывается, не оставляя жирного следа. Скрывая мелкие дефекты кожи, не закупоривает её поры. Защищает кожу от загара. В состав крема входят убихинон (кофермент Q₁₀), вода, петролатум, изопропилмиристат, стеариновый спирт, пропиленгликоль, тонкоизмельченные диоксиды кремния и титана, витамин E (токоферолацетат), витамин F (ненасыщенные жирные кислоты), витамин B₅ (пантотенат кальция), парфюмерная композиция и др. Убихиноны — это 2,3-диметокси-5-метил-6-полипренилбензохиноны



где $n = 1-6$ (красные маслообразные жидкости) и $n = 7-15$ (кристаллы), у кофермента Q_{10} $n = 10$. Встречается в природе и играет важную роль в биоэнергетике организма человека. Разработаны методы синтеза [191]. Применяются в медицине для лечения заболеваний сердечно-сосудистой системы. Используется в качестве компонента тональных кремов. Таким образом, на примере этого вида кремов просматривается идея продуктивного соединения в одной композиции минеральной основы (тонкодисперсных оксидов кремния и титана), эффективных смягчителей (изопропилмиристенат, стеариновый спирт, пропиленгликоль), целебных коферментов и витаминов.

Похожая идея реализована в составе импортной компактной пудры «Милая», производимой по технологии французской фирмы «Фенел косметикс». Роль минеральной основы здесь играют тальк и мел, смягчителями являются ланолин и минеральное масло, одновременно выступая в роли связующих, которые позволяют удерживать состав в компактном виде. Морские водоросли (источник витаминов и селена) поддерживают естественные защитные силы кожи. В качестве антисептика здесь использован пропилпарабат (пропилпарабен). Парабановая кислота — это продукт конденсации щавелевой кислоты с мочевиной:



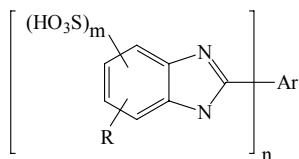
Образующийся при этом имидазолидин-2,4,5-трион («парабановая кислота») способен давать замещенные алкил-производные по водородным атомам (алкилпарабаты или алкилпарабены), оказывающие антисептическое и противовоспалительное действие на кожу.

Ведущие парфюмерно-косметические фирмы, как правило, теперь выпускают не одно, а целую серию косметических средств. Это дает большой экономический эффект и позволяет удовлетворять широкий спрос потребителей. Например, фирма «Жиллет» выпускает знаменитый гель для бритья, известный

благодаря рекламе типа «Жиллет — лучше для мужчины нет!» или «Насыщенная сверхбогатая формула для наилучшего бритья!». Эта же фирма выпускает дезодорант, антиперспирант, пену после бритья, лосьон для той же цели и т.д. Не менее известны косметические средства фирмы «Гарньер» (Париж). Фирма выпускает освежающий тоник, увлажняющий крем-гель, лосьон, дневной и ночной питательные кремы, антибактериальный гель для умывания, распаривающую маску, лифтинг и ультралифтинг — кремы для разглаживания морщин, антивозрастные кремы и др. Эта же тенденция становится характерной и для отечественных производителей. Например, ОАО Концерн «Калина» (Екатеринбург) производит серию косметических средств «Черный жемчуг». Она включает кремы для рук, гели и крем-гели для душа, дневной крем против морщин, дневной крем для нормальной кожи, ночной крем для сухой и чувствительной кожи, увлажняющий крем, утренний крем, очищающее молочко, лосьон-тоник, пенку для умывания, скраб для лица, тональные кремы разных оттенков, дезодоранты и др. Подобно зарубежным фирмам, отечественные производители всё больше стремятся расширять ассортимент косметических средств, чтобы удовлетворять самые разнообразные и изысканные запросы потребителей.

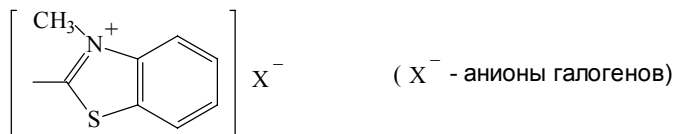
Естественно, с расширением ассортимента парфюмерно-косметической продукции происходит вовлечение всё новых и новых органических веществ в ее производство. Используются даже те соединения, которые традиционно считались непригодными для этих целей. Игрет свою роль и стремление запатентовать новые, неожиданные варианты рецептуры для составления косметических средств. Это можно видеть на примере органических соединений серы. Десятилетиями сераорганические соединения считались абсолютно непригодными для нужд парфюмерии и косметики из-за токсичности и неприятного запаха. Однако это предубеждение начинает рассеиваться. Приведем несколько примеров.

Предложен способ получения 2-арилбензимидазолсульфокислот общей формулы



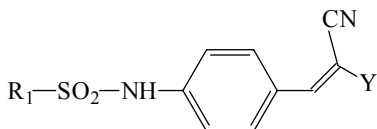
где Ar — замещенный или не замещенный фенил или нафтил; R — алкил или алкоксил с числом углеродных атомов от 1 до 8, n=1-4, m=1-3. Эти соединения предлагаются для использования в косметических средствах с целью защиты кожи от УФ-излучения [192].

Одна из авторитетнейших фирм в области бытовой химии «Проктер энд Гембл» патентует средство для ухода за волосами, кожей, ногтями и текстильными изделиями [193]. В состав этих средств входят органические соединения серы с ионными фрагментами типа

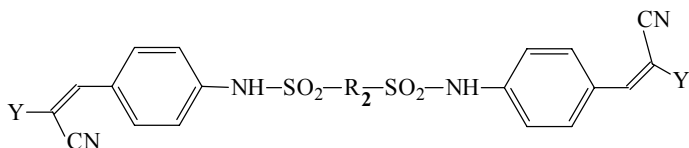


Предложены кремы, эмульсии, суспензии, гели, лосьоны и другие косметические средства, ускоряющие пигментацию кожи и волос за счет усиления синтеза меланина. Такие средства применяются для создания красивого загара или для маскировки белых пятен при витилиго. В качестве активного ингредиента для этих средств предлагается использовать сульфатированный тирозин [194].

Известная косметическая фирма «Л'Ореаль» (Париж) предлагает составы, обладающие фотозащитным действием, для нанесения на кожу и волосы [195]. Активными компонентами таких составов являются соединения типов



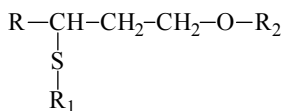
и



где R — алкил ($n=0-2$); R_1 , R_2 — алкил, алкенил; Y — группа SO_2CH_3 .

Еще одним предложением «Л'Ореаль» являются новые косметические и дерматологические средства для защиты кожи, губ и волос от чрезмерного воздействия УФ-излучения. В составе этих средств — и органические соединения серы [196]. Похожие средства предложены и в США фирмой «Проктер энд Гембл» [197].

Интересно, что даже органические сульфиды и меркаптаны патентуются в качестве парфюмерных и косметических средств [198], хотя ранее это трудно было себе представить. Например, в качестве активных ингредиентов парфюмерных, косметических и пищевых композиций в этом патенте предлагается использовать органические соединения серы общей формулы



где R — линейный или разветвленный C_3-C_4 алкил; R_1 — водород, ацетил; R_3 — группы CH_3 , C_2H_5 .

Таблица 10. Некоторые современные косметические средства

Наименование и назначение	Производитель	Особенности состава	Примечания
1	2	3	4
Кремы и бальзамы после бритья Nivea for Men («Нивея фо мен»)	Производится во Франции по лицензии фирмы «Байерсдорф АГ» (Германия)	Содержит ПАВ, смягчители, антисептики, витамины, ароматизаторы и т.д. (всего более 20 компонентов).	Предохраняет кожу от раздражения и воспаления, смягчает и увлажняет ее, способствует регенерации
Аэрозоль-гель для бритья Gillette («Жиллет»)	Производится фирмой «Жиллет» (Англия)	Содержит ПАВ, смягчители, антисептики, витамины, ароматизаторы, стабилизаторы, пропеллент.	Известен по рекламе «Жиллет» — лучший мужской бритьевой крем!»
Аэрозоли Mennen Speed Stick («Меннен спидстик») и Lady Speed Stick («Леди СПИД стик»)	Изготовитель — «Колгейт-Палмолив» (Англия)	Содержит ПАВ, смягчители, полимеры, гидроксихлорид алюминия, антисептики, ароматизаторы, витамины, экстракт листьев Алоэ, пропелленты	Для мужчин и женщин. Выпускаются в виде аэрозолей, шампуней, кремов и антиперспирантов
Увлажняющий гель-крем	Изготовитель — «Гар-	Содержит ПАВ, смягчители, по-	Питает, защищает

Продолжение таблицы 10

1	2	3	4
Отечественный питательный крем для лица «Ромашка»	Изготовитель — ЗАО «Невская косметика» (Санкт-Петербург)	Вода, оливковое масло, вазелиновое масло, ланолин, воск, церезин, парафин, синтетические спирты, экстракт ромашки, парфюмерная композиция, антисептики, консервант	Обогащен натуральным оливковым маслом (до 30 %). Устраняет сухость кожи, придает упругость и эластичность. Ускоряет обмен веществ в клетках кожи. Благодаря экстрактам ромашки оказывает противовоспалительное и ранозаживляющее действие.
Отечественные питательные кремы для лица «Вечер», «Люкс», «Балет», «Алоэ», «Восторг», «Элегия» и др.	Производитель — ОАО «Свобода» (Москва)	Состав близок к вышеприведенному. Дополнительно содержат витамины и экстракты лекарственных растений	Дополнительные компоненты усиливают косметические свойства крема
Отечественный крем для	Изготовитель — ОАО	Вода, глицерин, триэтаноламин,	Эффективно смягчает

Продолжение таблицы 10

1	2	3	4
Отечественный защитный крем для рук «Бархатные ручки»	Изготовитель — парфюмерно-косметическая фабрика «Уральские самоцветы» (Екатеринбург)	Содержит силиконовые полимерные компоненты, образующие защитную пленку с водоотталкивающим действием. Дополнительно содержит экстракт подорожника	Предохраняет кожу от вредного воздействия растворов солей, кислот, щелочей. Оказывает увлажняющее и антибактериальное действие
Лосьон после бритья и дезодорант Mennen («Меннен»)	Изготовитель — «Колгейт-Палмолив» (Франция)	Спирт (50 %), вода, пропиленгликоль, провитамин В ₅ , ПЭГ-60, гидрированное касторовое масло, бензофенон, ментол, антисептики, ароматизаторы, стабилизаторы, красители и др.	Освежает, тонизирует, увлажняет и защищает кожу
Отечественный лосьон «Салициловый» (с экстрактом шалфея)	Изготовитель — ООО «Флавосинтез» — завод душистых веществ (Москва)	Спирт, вода, глицерин, салициловая кислота, полимеры, мягчители, экстракт шалфея, краситель, ароматизатор и др.	Отечественное средство для ухода за кожей. Салициловая кислота способствует выделению кожного жира, оказывает антибактериальное действие

Продолжение таблицы 10

1	2	3	4
Дезодорант Fa	Производитель — СП ОАО «Хенкель-Эра» (г. Тосно, Ленинградской обл.) по технологии «Шварцкопф энд Хенкель» (Германия)	Спирт, вода, гидроксохлорид алюминия, сульфат цинка, хлорид магния, гидроксипропилцеллюлоза, диэтилфталат, ПЭГ-40, гидрированное касторовое масло, парфюмерная композиция	Серия дезороликов с различными личными запахами, маскирующими запахи пота
Отечественный дезодорант и антиперспирант «Рексона»	Производитель — ООО «Юнилевер-СНГ» (Санкт-Петербург)	Спирт, вода, гидроксохлорид алюминия, моли, полимеры, витаминизаторы, смягчители, антисептики, отдушка	Контролирует пот, предотвращает потение и защищает кожу от запаха пота 24 часа (дезо-ролик)
Компактная пудра Sweet Heart («Милая»)	Производитель — фирма «Cris Yo Co Ltd.» (Таиланд) по технологии фирмы “Fennel Cosmetics” (Франция)	Содержит тальк, мел, минеральное масло, ланолин, экстракт морских водорослей, пропилпарабат, ароматизатор	Косметическое средство для лица. Устраняет жирность кожи, придает ей матовый оттенок, маскирует мелкие дефекты, дезинфицирует, придает приятный запах

Продолжение таблицы 10

1	2	3	4
Лечебно-профилактическая зубная паста «Lacalut» («Лакалут»)	Производитель — «Arkam GmbH» (Германия)	Диоксиды кремния и титана, гидроксид алюминия, фторид алюминия, сорбитол, гидроксиэтил-целлюлоза, полимеры, вода, ароматизаторы, антисептики, витамины	Благодаря содержанию фторида и лактата, обладает профилактическим и противодонтозным действием
Отечественная лечебно-профилактическая зубная паста «Пародонтол Актив»	Производитель — ОАО «Свобода» (Москва)	Тонкодисперсные диоксиды кремния и титана, измельченный гидроксиапатит, сорбитол, глицерин, вода, лаурилсульфат натрия, экстракты трав, метилпарабат, парфюмерная композиция и др.	С экстрактом целебных трав для защиты от донтоза. Гидроксид укрепляет эмаль, ионы кальция и фтора
Отечественные лечебно-профилактические зубные пасты «Новый Жемчуг», «Лесная», «Мятная», «Пародонтол», дет-	Изготовитель — ЗАО «Невская косметика» (Санкт-Петербург)	Мель, вода, диоксид кремния, сорбитол, глицеро-фосфат кальция, лаурилсульфат натрия, бензоат натрия, ароматизаторы, экстракты лекарственных растений	Серия зубных паст с различными дополнительными компонентами для разных целей и типов зубов. Со-

Продолжение таблицы 10

1	2	3	4
Губная помада «Still» («Стил»)	Производство — R.Months (Англия)	Краситель, церезин, воск, полиизобутилен (загуститель), слюда, ароматизатор, антисептик, витамин Е	Разных тонов
Отечественная гигиеническая губная помада «Банан»	Изготовитель — ООО «СМ Мишель» (Москва)	Вазелин, парафин, пчелиный воск, рициновое и парафиновое масла, антисептики, парфюмерная композиция, витамины, лечебный компонент (Алоэ Вера), фильтры УФ-лучей	Отечественный аналог портных гигиенических губных помад «Heart» (Англия), «См. Мишель» (Франция) и др. Смягчает и питает нежную кожу, защищает ее от воздействия окружающей среды, способствует быстрому заживлению микротрещин
Аэрозоль «Sunsilk» («Сансилк»)	Производство «FCA Interspray» («Эф-си-эй интерспрей», Франция)	Спирт, акрилатные полимеры (фиксаторы прически), вода, аминометилпропанол, отдушка,	Серия лаков-фиксаторов для укладки волос. Гигиенические лакам-фиксаторам

Окончание таблицы 10

1	2	3	4
Отечественные лаки-фиксаторы волос «Прелесть», «Классик», «Тафт» и др.	Производство ОАО «Арнест» (г. Невинномысск)	То же	С экстрактом женьшеня защитой от УФ-лучей
Крем-краска для волос «Garnier Color Naturals» («Гарнье»)	Изготовлено «Космепол СП з.о.о.» (Польша) по технологии «Гарнье» (Париж)	Краситель, вода, полимерные фиксаторы, смягчители, протеины, витамины, экстракты лекарственных трав, компоненты для защиты от УФ-излучения, антисептики, ароматизаторы и др.	Стойкая крем-краска для волос разных цветов, экстрактом кокосового масла, оливой и защитой от УФ-лучей
Отечественная крем-краска для волос «Fiona Color» («Фиона-кolor»)	Изготовитель — «Техноком» (Моск. обл.) по технологии «Фиона-кolor» (Италия)	Краситель, вода, высшие жирные спирты, олеиновая кислота, этоксилированные жирные спирты, диэтаноламид кокосового масла, гидроксид аммония, р-фенилендиамин, 3- и 4-аминофенолы, 4-хлоррезорцин, 1-	Разных цветов

Глава 4

ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ СРЕДСТВА

Создание и изучение лекарств — предмет многих наук. Основополагающими науками обо всех живых организмах являются биология и физиология. Биология — это совокупность знаний о живой природе. Она устанавливает закономерности жизни во всех её проявлениях (обмен веществ, размножение, наследственность, изменчивость, приспособляемость, рост, раздражимость и т.д.). Первые попытки познания живой природы были сделаны в древности такими философами, как Гиппократ, Аристотель и др., и продолжены в эпоху Возрождения. В 17-18 в.в., благодаря изобретению микроскопа и другим достижениям, в биологию внедряются экспериментальные методы исследования. Большое значение имело открытие механизма кровообращения, которое совершил У. Гарвей в 1628 г. Важным этапом явилось открытие закономерностей наследственности австрийским ученым Грегором Менделем (1822-1884) и последующее их изучение американским ученым Томасом Морганом (1866-1945), автором хромосомной теории наследственности. Выдающийся английский ученый Чарльз Дарвин (1809-1882) вскрыл основные факторы эволюции органического мира. Его основной труд — книга «Происхождение видов путем естественного отбора» (1859). В другой своей книге «Происхождение человека и половой отбор» (1871) Ч. Дарвин выдвинул гипотезу происхождения человека от обезьяны. Выдающийся русский ученый Владимир Иванович Вернадский (1863-1945) — основатель геохимии, создатель крупной научной школы, автор основополагающих трудов по проблемам окружающей среды. Его учение о биосфере раскрыло масштабы геохимической деятельности живых организмов и их связь с неживой природой. Автор многих трудов по философии естествознания, науковедению, основатель многих научных учреждений в России.

Физиология — это наука о жизнедеятельности организма и отдельных его частей: клеток, органов, функциональных систем. Изучает рост, размножение, дыхание и другие функции орга-

низма. Есть физиология человека, физиология животных, физиология растений. Физиология тесно связана с другими биологическими науками: анатомией, эмбриологией, биохимией и др.

Биохимия — это наука, изучающая входящие в состав организмов химические вещества, их строение, распределение, превращение и функции. Принципиальное значение для развития биохимии имел первый синтез природного вещества — мочевины. Его осуществил в 1828 г. немецкий химик Фридрих Вёлер (1800-1882), избранный в 1853 г. иностранным член-корреспондентом Петербургской АН.

Большой вклад в развитие наук о лекарственных средствах внес немецкий врач, бактериолог и биохимик Пауль Эрлих (1854-1915). Он был одним из основоположников иммунологии и химиотерапии. Развил учение об иммунитете, обосновал лечение сифилиса препаратами мышьяка, создал препарат сальварсан. Кроме того, П. Эрлих вел исследования в области гематологии, гистологии, онкологии. Не меньший вклад в науку внес выдающийся русский биолог Илья Ильич Мечников (1845—1916). Он — один из основоположников сравнительной патологии, эволюционной эмбриологии, иммунологии. В своей книге «Невосприимчивость в инфекционных болезнях» (1901) изложил свою теорию иммунитета. И.И. Мечников создал теорию происхождения многоклеточных организмов, внес большой вклад в изучение проблемы старения. В 1908 году П. Эрлиху и И.И. Мечникову совместно была присуждена Нобелевская премия.

Наиболее глубоко действие лекарственных веществ на организм человека и животных изучает специальная наука — фармакология (от греч. *pharmakon* — лекарство). Научные представления о дозировке лекарств развил еще в средние века немецкий врач и естествоиспытатель Парацельс (1493-1541). Он раскритиковал и пересмотрел устаревшие идеи древней медицины, способствовал внедрению в медицину химических методов. Современная фармакология в большой степени основана на трудах И.М. Сеченова, И.П. Павлова, К.А. Тимирязева и других русских ученых. Иван Михайлович Сеченов (1829-1905) является создателем русской физиологической научной школы. В своей классической работе «Рефлексы головного мозга» (1866) он доказал возможность изучения объективными методами процес-

сов, протекающих в нервной системе. Иван Петрович Павлов (1849-1936) — выдающийся ученый-физиолог, автор классических научных трудов по теории кровообращения и пищеварения, лауреат Нобелевской премии (1904). Климентий Аркадьевич Тимирязев (1843-1920) — один из основоположников русской научной школы по физиологии растений. Изучал закономерности фотосинтеза и другие проблемы. Современная фармакология тесно связана с фармацевтической химией, биохимией и другими науками о действии химических веществ на живые организмы.

4.1. Общие сведения о лекарственных средствах

Двадцатый век ознаменовался бурным развитием всех наук, так или иначе причастных к синтезу и применению физиологически активных и лекарственных средств. Было сделано много открытий и изобретений. Назовем лишь некоторые из них. В 30-х г.г. немецкий патолог и микробиолог Герхард Домагк обосновал антимикробное действие сульфаниламидных препаратов и ввел их в лечебную практику, за что в 1939 году был удостоен Нобелевской премии. В 1929 г. английский микробиолог Александер Флеминг открыл противомикробное действие пенициллинсодержащего плесневого гриба. В 30-х – 40-х годах английский биохимик Эрнст Чейн выделил в чистом виде пенициллин и установил его строение, а английский патолог Хоуард Флори исследовал свойства очищенного пенициллина и впервые применил его с лечебной целью. За эти достижения в 1945 году А.Флемингу, Х. Флори и Э. Чейну была присуждена Нобелевская премия. В настоящее время пенициллины являются наиболее широко используемыми антибиотиками. Но появились еще более активные средства — цефалоспорины. Они эффективны в отношении бактерий, устойчивых к пенициллинам. Используются для лечения пневмонии, сепсиса, менингита и других инфекционных заболеваний. Американский химик-органик Роберт Вудворд установил строение и осуществил синтез многих важных физиологически активных веществ, в том числе цефалоспоринов, хинина, кортизона, хлорофилла, витамина В₁₂, за что в

1965 году получил Нобелевскую премию. Швейцарский. химик-органик Пауль Каррер (1889-1971) выяснил строение и синтезировал ряд пигментов (в том числе каротиноидов), витаминов (в том числе А и В₂) и алкалоидов, за что также стал нобелевским лауреатом.

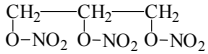
Крайне важные для медицины, биологии и фармакологии открытия были сделаны в области исследования белка. Еще в начале века немецкий биохимик Альбрехт Коссель создал одну из первых теорий строения белка (Нобелевская премия, 1910 г.). Английский химик-органик Александер Тодд установил основной принцип химического строения рибонуклеиновой кислоты (РНК) и в 1957 г. был удостоен Нобелевской премии. Английский биофизик Морис Уилкинс сумел впервые получить высококачественные рентгенограммы молекул дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), чем способствовал установлению её строения. В 1953 г. английский биофизик и генетик Фрэнсис Крик и американский биохимик Джеймс Уотсон создали модель пространственной структуры ДНК (двойная спираль). За эти выдающиеся открытия в 1962 году Ф. Крик, М. Уилкинс и Дж. Уотсон были удостоены Нобелевской премии. В 40-х и 50-х годах американский биохимик Эрвин Чаргафф и русский академик, биохимик Андрей Николаевич Белозерский (1905—1972) осуществили фундаментальные исследования по химии белка. В дальнейшем плодотворные исследования в этой области были выполнены группой американских ученых. Так, американский биохимик Роберт Холли впервые установил полную последовательность нуклеотидов в РНК. Маршалл Ниренберг провел основополагающие исследования по расшифровке генетического кода. Большой вклад в решение этой задачи внес и Хар Корана. За эти работы Р. Холли, М. Виренберг и Х. Корана получили в 1968 году Нобелевскую премию. Большой вклад в расшифровку генетического кода внесли также Артур Корнберг и Северо Очао, американские биохимики (Нобелевская премия, 1959 год).

В 70-х г.г. Корана разработал методы синтеза ДНК и впервые синтезировал природный ген, а в 80-х г.г. фактически появилась база для новой отрасли науки и техники — генной инженерии [200]. Она базируется на фундаментальных достижениях

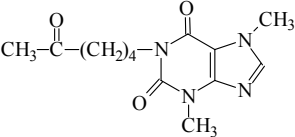
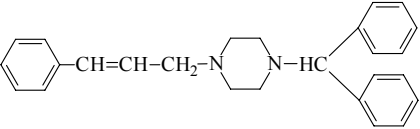
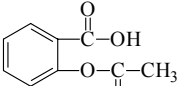
современной биоорганической химии [201]. Большую роль в развитии этой науки сыграли и работы российских ученых. Биохимик, академик Александр Сергеевич Спирин выполнил важные исследования по химии нуклеиновых кислот и биосинтезу белка. Ему и А.Н. Белозерскому в 1976 году была присуждена Ленинская премия. Химик и биохимик, академик Юрий Анатольевич Овчинников, автор основополагающих трудов по химии многих физиологических веществ (антибиотиков, ферментов, белков), был в 1978 году также удостоен Ленинской премии.

Эти и многие другие научные достижения создали возможность для синтеза и применения разнообразных лекарственных средств. В настоящее время в мире выпускается свыше 5 тысяч лекарственных средств. Единой классификации лекарственных средств не существует. Чаще всего их подразделяют по характеру влияния на те или иные системы организма и отдельные органы: нервную, сердечно-сосудистую, выделительную, опорно-двигательную и другие системы. В пределах каждой из этих групп лекарственные средства классифицируют по главному фармакологическому эффекту (средства для наркоза, противовоспалительные, успокаивающие, обезболивающие и т.д.). Существует и более детальная классификация, например, по химическому строению, по принципу действия, по источникам получения, по особенностям применения и т.д. Поиск новых лекарственных средств обычно ведут направленным видоизменением химического строения уже известных физиологически активных и лекарственных средств. Используется и другой метод — биологические испытания самого широкого круга соединений. В этом методе большую помощь оказывают современные информационные технологии, например, компьютерный скрининг. В таблице 11 приведены некоторые лекарственные средства, полученные органическим синтезом [199]. Важным этапом в создании сердечно-сосудистых средств явился синтез нитроглицерина А.Собреро в 1846 году. Практическое использование предложено Альфредом Нобелем (1833-1896), учредителем Нобелевских премий. Он организовал промышленное производство нитроглицерина в 60-х – 70-х гг. 19-го века, правда для другой цели — выпуска динамита.

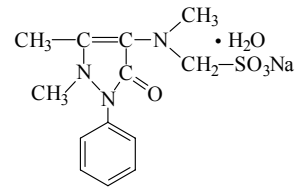
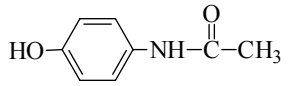
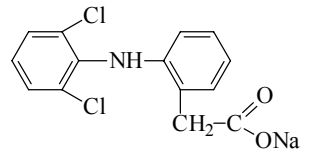
Таблица 11. Некоторые лекарственные средства на основе синтетических органических веществ

№№	Название лекарственного средства	Химическое название вещества	Структурная формула	Применение
1	2	3	4	5
Сердечно-сосудистые средства				
1	Новокаинамид	Гидрохлорид β-диэтиламиноэтиламида пара-аминобензойной кислоты		Антиаритмическое средство
2	Нитроглицерин	Тринитрат глицерина		Коронарное средство
3	Папаверин	Гидрохлорид 6,7-диметокси-1-(3,4-диметоксибензил)-изохинолина		Миотропное спазмолитическое и сосудорасширяющее средство
	Но-шпа	Гидрохлорид 1-(3,4-диэтоксифенил)-4-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидро-2H-1,4-бензодиазепин-2-он		То же, но вышешенной

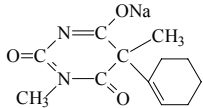
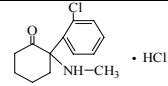
Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5
6	Трентал (пентоксифиллин)	1-(5-оксогексил)-теобромин		Сосудорас- ряющее ср- для улуч- микроцир- ции
7	Циннаризин (стугерон)	транс-1-циннамил-4- дифенилметилпипера- зин		Сосудорас- ряющее с- во, главн- разом для шения моз- кровообра
Анальгезирующие, жаропонижающие и противовоспалительные средства				
8	Аспирин	Ацетилсалициловая кислота		Болеутоляю- жаропониж- противовос- палительное и

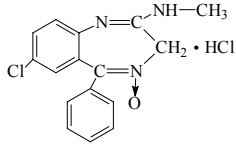
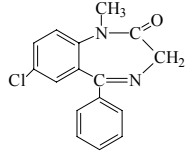
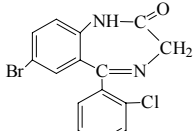
Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5
10	Анальгин	1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфонат натрия		Сильное бо- ляющее, жар- понижающее и пр- отивовоспалительное средство
11	Парацетамол (панадол)	пара-ацетаминофенол		Болеутоляющ- ее, жаропонижающ- ее средство
12	Ортофен (воль- тарен, диклофе- нак натрия)	Натриевая соль 2-(2,6-дихлорфениламино)- фенилуксусной кислоты		Сильное пр- отивовоспалительное обезболивающее жаропонижающ- ее, противореж- ивное средство

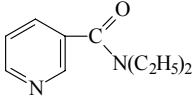
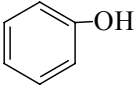
Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5
Средства для неингаляционного наркоза, снотворные и психотропные препараты				
14	Гексенал	1,5-диметил-5-(циклогексен-1-ил)-барбитурат натрия		Неингаляционный наркоз для хирургических операций
15	Кетамин (кеталар)	2-(орто-хлорфенил)-2-(метиламино)-циклогексанон (гидрохлорид)		То же
16	Барбитал (веронал)	5,5-диэтилбарбитуровая кислота		Снотворное средство
	Фенобарбитал (люминал)	5-этил-5-фенилбарбитуровая кислота		То же

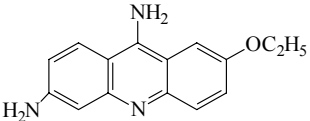
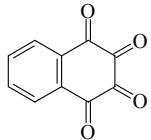
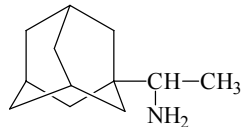
Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5
19	Хлордiazэпоксид (элениум)	7-хлор-2-метиламино-5-фенил-3Н-1,4-бензо-дiazепин-4-окси (гидрохлорид)		Успокаивающее средство (транквилизатор)
20	Diazepam (реланиум, седуксен)	7-хлор-1,3-дигидро-1-метил-5-фенил-1Н-1,4-бензодiazепин-2-он		Транквилизатор (сильнее элениума) с выраженным седативным действием
21	Феназепам	7-бром-5-(орто-хлорфенил)-2,3-дигидро-1Н-1,4-бензодiazепин-2-он		Транквилизатор с повышенным седативным действием

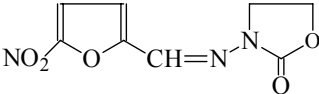
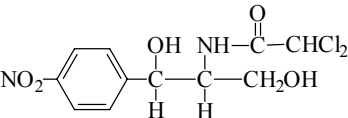
Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5
23	Кордиамин	диэтиламид никотиновой кислоты		Стимулятор центральной нервной системы (Л
24	Ноотропил (пирацетам)	2-оксо-1-пирролидинил-ацетамид		Ноотропное средство для улучшения обменных процессов в мозге
Противомикробные средства				
25	Фенол (карболовая кислота)	фенол		Антисептическое средство для дезинфекции ран, ожогов, гнойных ран, домашних и больничных помещений

Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5
27	Этакридина лактат (ри- ванол)	лактат 2-этокси-6,9- диаминоакридина	 $\cdot \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	Наружное септическое ство в хиру др., для п ния рта, д мочек на кулах и т.д.
28	Оксолин	1,2,3,4-тетрагидро- 1,2,3,4-тетраоксо- нафталин (дигидрат)	 $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Противовир средство дл ния забол кожи, глаз для профил гриппа и т.д.
29	Ремантадин	гидрохлорид α-метил- 1-адамантил- метиламина	 $\cdot \text{HCl}$	Противовир средство д филактики ния гриппа

Окончание таблицы 11

1	2	3	4	5
31	Фуразолидон	N-(5-нитро-2-фурфурилен)-3-аминооксазолон		Противо- робное во для л кишечны фекций
32	Левомецитин (хлороцид)	1-пара-нитрофенил-2-дихлорацетиламинопро- пандиол-1,3		Антибио- широког тра дейст

Среди обезболивающих, противовоспалительных и жаропонижающих средств большое распространение издавна получила салициловая кислота и её производные, преимущественно ацетилсалициловая кислота (аспирин). Метод синтеза салициловой кислоты разработал немецкий химик Адольф Кольбе (1818-1884), и этот метод известен как реакция Кольбе-Шмитта. В 1896 г. в Германии был получен амидопирин (пирамидон). В дальнейшем были получены и более эффективные средства.

Большой вклад в химию лекарственных средств внес немецкий химик-органик Эмиль Фишер (1852-1919). Он исследовал и синтезировал кофеин, гуанин, аденин и другие производные пурина. Э. Фишер открыл специфичность действия ферментов, выполнил важные исследования по химии белков. В 1902 году Э. Фишер стал лауреатом Нобелевской премии. В 1904 г. Э. Фишер получил 5,5-диэтилбарбитуровую кислоту. Её натриевая соль получила известность как снотворное средство барбитал. Были синтезированы также структурно сходные производные барбитуровой кислоты, некоторые из которых по своему действию превосходят барбитал. Барбитураты широко используют для приготовления снотворных и успокаивающих лекарственных средств. Однако, их применение в больших количествах вызывает тяжелые отравления и может привести к смерти. К числу барбитуратов относится и гексенал — наркоз для хирургических операций (таблица 11). Другой эффективный наркоз — кетамин (кеталар). Его промышленное производство имеется за рубежом. Отечественная технология синтеза кетамина разработана в Институте лекарственных средств им. Серго Орджоникидзе (Москва). В 90-х г.г. эта технология была освоена и, отчасти, упрощена в НИИМСК (Ярославль). Теперь это ОАО НИИ «Ярсинтез». В результате совместных работ москвичей и ярославцев по отечественному методу выпускались опытные партии кетамина очень высокой (фармакопейной) степени чистоты, непосредственно пригодные для применения. К сожалению, эту разработку в сложившихся тогда условиях не удалось продолжить. А жаль — страна имела бы отечественный кетамин.

В 1907 году Тиле впервые синтезировал 1,4-бензодиазепины. Они явились родоначальниками целого ряда производных, которые обладают снотворным и успокаивающим

действием (транквилизаторов). В таблице 11 показаны наиболее употребительные из них.

Одним из старейших противомикробных средств является фенол. Открыт в 1834 году Рунге в каменноугольной смоле, из которой выделяется и сегодня, хотя большее значение приобрели различные синтетические методы. Фенол обладает антисептическими и дезинфицирующими свойствами, например его 5%-ный раствор в воде под названием карболовой кислоты применяют как дезинфицирующее средство. Как сам фенол, так и его производные широко применяются в медицине: антимикробные (фенол, резорцин), противовоспалительные (салол, осарсол), спазмолитические (адреналин, папаверин), жаропонижающие (аспирин, салициловая кислота), слабительные (фенолфталеин), адренолитические (мезатон), вяжущие (танины) и другие лекарственные средства, а также витамины Е и Р. Конечно, в таблице 11 показаны лишь немногие лекарственные средства. В нашу задачу не входит подробный обзор, мы ставим целью краткую иллюстрацию применения органических веществ в медицине. Согласно нашему опыту химиков-органиков, это удобнее сделать на примере органических соединений серы.

4.2. Физиологически активные и лекарственные вещества — органические соединения серы

Сераорганические соединения широко распространены в природе и играют важную роль в жизнедеятельности человека и растений. К этим соединениям относятся аминокислоты (цистеин, цистин, метионин и др.), витамины (тиамин, биотин, липоевая кислота, кофермент А) и др. Многие сераорганические соединения проявляют физиологическую активность и применяются в медицине как лекарственные средства (например, β -лактамы антибиотики, такие как пенициллин и цефалоспорин, а также их полусинтетические аналоги, сульфаниламидные препараты и многие другие). В таблице 12 показана химическая классификация физиологически активных и лекарственных сераорганических соединений на основе данных монографии [199]. Кратко рассмотрим некоторые из них.

Таблица 12. Химическая классификация лекарственных сераорганических соединений

№№	Структурная формула, название	Лекарственное действие [200
1	2	3
Меркаптосоединения		
1	$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2-амино-3-меркаптопропионовая кислота (цистеин)
2	$\text{HS}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	3,3-диметилцистеин (пеницилламин, купренил)
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{SH} \quad \text{SH} \quad \text{OH} \end{array}$	Дитиоглицерин (БАЛ)
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	2,3-димеркаптопропансульфонат натрия (унитиол)

Средство для лечения глазных болезней

Комплексообразователь для выведения из организма ионов токсичных металлов (ртути, свинца и др.)

То же

Противоядие для лечения отравлений соединениями

Продолжение таблицы 12

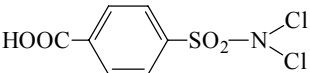
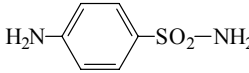
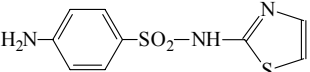
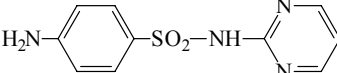
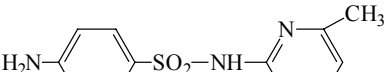
1	2	3
6	$ \begin{array}{c} \text{NaS} \quad \text{NH} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \parallel \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \\ \text{N} \quad \text{C} \quad \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array} $ <p>5-этил-5-(1-метилбутил)-2-тио-барбитурат натрия (тиопентал-натрий)</p>	Средство для хирургического наркоза
Сульфиды, сульфонаты, ионы сульфония		
7	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—S—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $ <p>2-амино-4-метилтиомасляная кислота (метионин)</p>	Средство для лечения профилактики атеросклероза, заболеваний печени, дистрофии и т.д.
8	$ \begin{array}{c} \text{S—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2 \\ \\ \text{S—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2 \end{array} \bullet 2 \text{ HCl} $ <p>бис(β-аминоэтил)дисульфид, дигидрохлорид (цистамина дигидрохлорид)</p>	Средство для профилактики и лечения заболеваний
9	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{S} \end{array} $ <p>6,8-дитиооктановая (липоевая) кислота</p>	Витамин из группы B

Продолжение таблицы 12

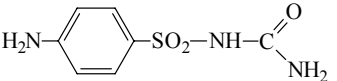
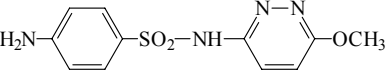
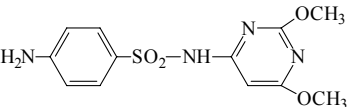
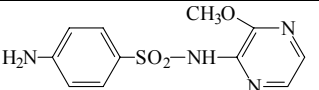
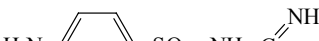
1	2	3
11		7-(1-метил-4-нитроимида- золил-5)-меркаптопурин (азатиоприн, имуран)
12		2,3-дигидро-2-метил-1,4- нафтохинон-2-сульфонат на- трия
13		3-амино-3-карбоксипропил- диметилсульфония хлорид (хлорид метилметионинсуль- фония)

Сульфоны и сульфамидные препараты

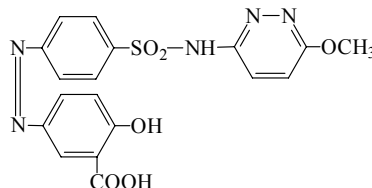
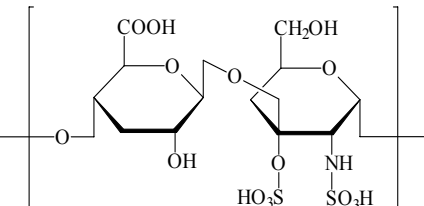
Продолжение таблицы 12

1	2	3
16	 <p>N,N-дихлор-пара-карбокси-бензолсульфамид (пантоцид)</p>	Средство для дезинфекции
17	 <p>Сульфаниламид (стрептоцид)</p>	Противомикробное средство
18	 <p>Норсульфазол (производное стрептоцида)</p>	То же
19	 <p>Сульфазин (производное стрептоцида)</p>	То же
20	 <p>Сульфадимезин (производное стрептоцида)</p>	То же



Продолжение таблицы 12

1	2	3
23	 <p>Уросульфан (производное стрептоцида)</p>	Противомикробное ство
24	 <p>Сульфапирдазин (производное стрептоцида)</p>	То же
25	 <p>Сульфадиметоксин (производное стрептоцида)</p>	То же
26	 <p>Сульфален (производное стрептоцида)</p>	То же
	 <p>Сульгин (производное стрептоцида)</p>	То же

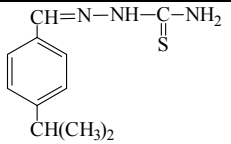
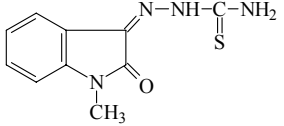
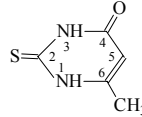
Продолжение таблицы 12

1	2	3
29	 <p>Салазопиридазин (производное стрептоцида)</p>	Противомикробное ство
Сульфокислоты и их производные		
30	 <p>Гепарин (тромболиквин, ветрен)</p>	Антикоагулянт (сре тормозящее свертыв крови)

Продолжение таблицы 12

1	2	3
Производные сульфонилмочевины		
32	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}'$	Противодиабетические средства
	R = CH ₃ , R' = н-С ₄ H ₉	бутаамид
	R = NH ₂ , R' = н-С ₄ H ₉	букарбан
	R = CH ₃ , R' = 	цикламид
	R = Cl, R' = 	хлорцикламид
	R = Cl, R' = н-С ₃ H ₇	хлорпропамид
Тиоамиды и тиомочевины		

Продолжение таблицы 12

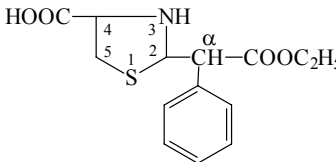
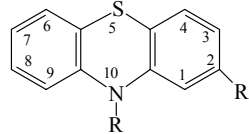
1	2	3
35	 <p>Тиосемикарбазон пара-изо-пропилбензальдегида (кутизон)</p>	Противовирусное с-во
36	 <p>Тиосемикарбазон N-метилиза-тина (метисазон)</p>	Противовирусное с-во
37	 <p>6-метил-1,2,3,4-тетрагидро-пиримидин-4-он-2-тион (метилтиоурацил)</p>	Антитиреодное с-во (для регуляции функции щитовидной железы)

Тиокислоты и их производные

Продолжение таблицы 12

1	2	3
40		<p>N,N',N''-трис(этилен)триамид тиофосфорной кислоты (тио- фосфамид)</p> <p>Противоопухолево- ство</p>
41		<p>1,4-бис[(-N,N'-ди(этилен)тио- фосфамид)]пиперазин (тиодепин)</p> <p>Средство против зло- качественных опухолей лейкемии</p>
Гетероциклические соединения серы		
Производные тиазола		
42		<p>2-ацетиламино-5-нитро-тиазол (интервал-синитразол)</p> <p>Средство против малярии</p>

Продолжение таблицы 12

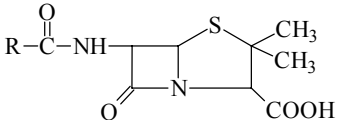
1	2	3
44	 <p>2-(α-фенил-α-карбэтоксиметил)-тиазолидин-4-карбоновая кислота (лейкоген)</p>	Стимулятор лейкоп
Производные фенотиазина		
45		Нейролептики, а прессанты, сосудор ряющие средства, аритмические ср противорвотные с
	R = CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ , R' = Cl	аминазин
	R = CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ N(CH ₃) ₂ , R' = OCH ₃	левомепромазин
	R = CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₂) ₂ CH ₂ , R' = Cl	метеразин

Продолжение таблицы 12

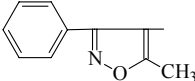
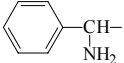
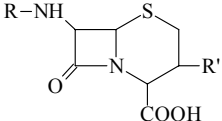
1	2	3
Производные фенотиазина (продолжение)		
45	$R = -CH_2CH_2CH_2-N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} N-CH_3$, $R' = -CF_3$	трифтазин
	$R = -CH_2CH_2CH_2-N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} N-CH_2CH_2OH$ $R' = -CF_3$	фторфеназин
	$R = -CH_2CH_2CH_2-N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} N-CH_3$ $R' = -SO_2-N(CH_3)_2$	тиопроперазин
		цефалотил

Нейролептики, а
 прессанты, сосудор
 ряющие средства,
 аритмические ср
 противорвотные с
 ва, антигистам
 средства и др.

Продолжение таблицы 12

1	2	3
Производные фенотиазина (окончание)		
45	$R = -CH_2CH_2CH_2-N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} N-CH_3$, $R' = -S-C_2H_5$	триэтилперазин, торекан
	$R = H$, $R' = -CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2$	дипразин, пипольфен
Нейролептики, апрессанты, сосудорасширяющие средства, аритмические средства, противорвотные средства, антигистаминные средства и др.		
Соединения группы пенициллина		
46		
	Антибиотики широкого спектра действия (пенициллины). Эффект действия зависит от типа заместителя R.	

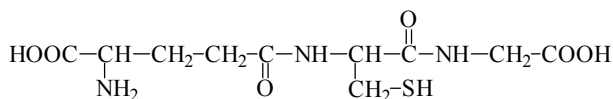
Продолжение таблицы 12

1	2	3
Соединения группы пенициллина (окончание)		
46	$R = $ 	оксациллин, натриевая соль, моногидрат
	$R = $ 	ампициллин и его натриевая соль
Соединения группы цефалоспорины		
		По сравнению с антибиотиками группы пенициллина имеют более широкий диапазон антимикробного действия. В зависимости от типа

Окончание таблицы 12

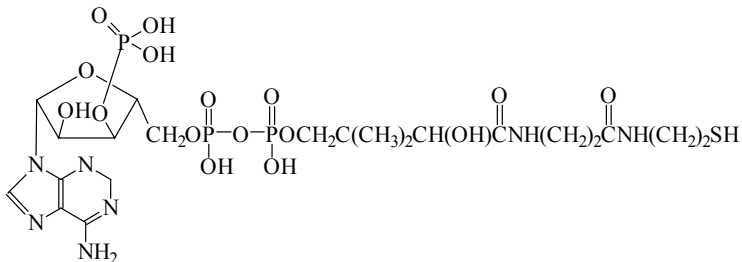
1	2	3
Соединения группы цефалоспорина (окончание)		
47	$R = \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{NOCH}_3 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{—}$ $R' = \text{—CH}_2\text{OCOCH}_3$	<p>цефетаксим</p> <p>По сравнению с антибиотиками группы пенициллина имеют более широкий диапазон антимикробного действия. В зависимости от типа инфекции различают препараты 1-го, 2-го и 3-го поколений.</p>

Важную роль в химии физиологически активных и лекарственных веществ играют меркаптаны и другие соединения с меркапто-группой в молекулах. Для профилактики и лечения лучевой болезни применяют 2-меркаптоэтиламин (цистеамин) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и его производные. Действие цистеамина как радиопротектора основано на его способности взаимодействовать со свободными радикалами и с молекулами многих физиологически активных веществ. Цистеамин препятствует разрушению молекул ДНК, он способен реагировать с ферментами и придавать им устойчивость к радиоактивному облучению. Цистеамин применяется также в качестве противоядия при отравлении некоторыми лекарствами, например, парацетамолом. В состав многих белков входит цистеин. Характерная особенность цистеина — его способность подвергаться окислительной димеризации в 3,3'-дитио-бис-2-аминопропионовую кислоту (дицистеин, цистин). Цистин впервые был выделен К. Мёрнером в 1899 году из рога. Цистин играет важную роль в формировании структуры белков (инсулина, глобулинов и т.д.). Конечным продуктом гидролитического распада пенициллинов является 3,3-диметилцистеин. Его применяют при отравлениях ионами металлов, при лечении ревматизма. Важным примером физиологически активного меркапто-соединения является глутатион. Это — аминокислота структуры



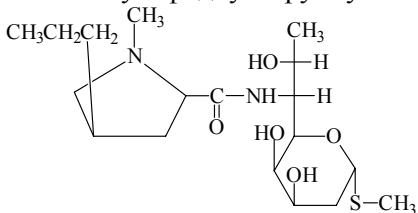
Глутатион содержится в организмах человека и животных, в растениях, в микроорганизмах. Он играет важную роль в жизненных процессах: является коферментом, предохраняет меркаптогруппы белков от окисления, связывает нежелательные свободные радикалы, способствует обезвреживанию чужеродных для организма соединений, переносит аминокислоты через клеточные мембраны. Входит в состав ферментов глутатионредуктазы и глутатионтрансферазы, которые участвуют в обмене веществ. Меркаптогруппы содержатся в молекулах многих белков, ферментов, коферментов [202].

Например, физиологически важным соединением с концевой меркаптогруппой является кофермент А (КоА):



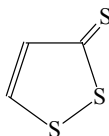
Кофермент А и другие коферменты играют большую роль в обмене веществ у человека (в углеводном и жировом обмене, в синтезе ацетилхолина, в образовании кортикостероидов). Они являются сокатализаторами при действии ферментов. По сравнению с ферментами имеют более простое строение и меньшую молекулярную массу.

Теперь рассмотрим некоторые физиологически активные органические сульфиды. Обязательным компонентом пищи для человека является метионин. Это — незаменимая аминокислота. Содержится в белках. Наибольшее количество метионина содержит казеин, откуда он впервые и был выделен немецким ученым Иоганном Мюллером в 1922 году. Мировое производство в настоящее время превышает 150 тонн в год. Из метионина по реакции с метилхлоридом при 50-60 °С под давлением получают S-метилованный метионин (витамин U). Он используется как лекарственное средство для лечения и профилактики атеросклероза, заболеваний печени, при язве желудка и двенадцатиперстной кишки, хроническом гастрите и др. О нем имеется монография [203]. К числу практически важных органических сульфидов относится и антибиотик линкомицин, содержащий в молекуле концевую метилсульфидную группу:



Линкомицин физиологически активен в отношении большинства кокков (стафилококки, стрептококки, пневмококки) и многих других бактерий. Метилсульфидная группа легко превращается в организме в меркаптогруппу, и эта последняя придает способность противостоять вредному воздействию свободных радикалов.

Важным органическим дисульфидом является липоевая кислота. Она относится к числу производных 1,2-дителиолана. Фрагмент дителиолана входит в молекулы и некоторых других, противоопухолевых и противотуберкулезных, лекарственных средств. Производные дителиолана обладают бактерицидной и инсектицидной активностью, способны регулировать рост растений. Интересным производным дителиолана с плоской молекулой является 1,2-дителиолен-3-тион (трителион):

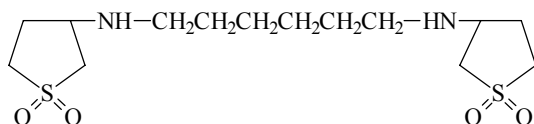


Производные трителиона проявляют разнообразную физиологическую активность: фунгицидную, желчегонную, мочегонную, гипотензивную. Липоевая кислота — кофермент и незаменимый фактор роста (витамин). Липоевую кислоту и ее амид применяют как лекарственное средство при коронарном атеросклерозе, диабете и заболеваниях печени.

Физиологической и лекарственной активностью обладают многие тиокарбонильные соединения, особенно производные тиомочевины и тиокислот. В качестве примера можно упомянуть тиосемикарбазоны общей формулы $R_2C=NN(R)C(S)NR_2$, где R — водород, алкил, арил или гетероциклический фрагмент. К ним относятся метисазон для лечения герпеса, тиацетазон и солютизон для лечения туберкулеза и др.

Сульфоны, особенно ароматические, также применяются как лекарственные средства. Например, 4,4'-диаминодифенилсульфон (диафенилсульфон) и его аналог солсусульфон применяют для лечения лепры (проказы). Еще более важными в медицине являются сульфаниламидные препараты — противомикробные лекарственные средства. Они являются производными

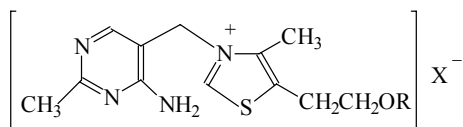
сульфаниламида (стрептоцида). В современной медицине используется около 40 сульфамидных препаратов. Антимикробная активность обычно повышается при замещении водорода сульфанильной группы на некоторые гетероциклические остатки (пиримидина, пиразина и др.) и снижается при замещении водорода аминогруппы. Варьируя тип заместителей, можно изменять направленность действия сульфамидных препаратов (таблица 12). В частности, стрептоцид, норсульфазол, сульфадимезин, этазол, сульфодиметоксин применяют для системного лечения инфекционных заболеваний. Для лечения дизентерии и энтероколитов используют фталазол, сульгин, фтазин. Для лечения неспецифического язвенного колита применяют салазопиридазин, салазодиметоксин, салазосульфapiидин. Таким образом, решается задача синтеза лекарственных средств с заданными свойствами. Новым классом перспективных лекарственных препаратов и биоактивных агентов являются циклические сульфоны. Исследования в этом направлении ведутся, в частности, в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова [204]. Проведен фармакологический скрининг более 200 соединений, относящихся к 3-моно, 3,4- и 3,5-дизамещенным тиолан-1,1-диоксидам. Завершено исследование фармакологической активности и проведение доклинических исследований препарата "бисульфан", представляющего собой N,N'-бис-(2,3,4,5-тетрагидротиофен-1,1-диоксид-3-ил)-гексаметилендиамин:



Исследование циклических сульфонов, являющихся производными бензтиофена, бензфурана, 1,4-нафтохинонов и 9,10-антрахинонов позволило выделить несколько перспективных нейротропных агентов. Кроме того, выявлены потенциальные антидепрессанты с седативным эффектом и пониженной токсичностью, транквилизаторы, противовоспалительные, противовоспалительные и анальгетические средства.

В Ярославском государственном техническом университете (ЯГТУ) синтезирован ряд новых сульфонов, обладающих ярко выраженной физиологической активностью. Для выявления областей наиболее эффективного использования этих соединений оказался полезным метод компьютерного прогнозирования. Этот метод разработан на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова и в Институте физиологически активных веществ (ИФАВ РАН, Черноголовка) под руководством академика Н.С. Зефирова. С помощью этого метода выявлено, что среди полученных соединений имеются вещества с антисекреторной, противоязвенной, анальгетической, антимикробной, диуретической и другими видами активности [205-207].

К числу лекарственных средств — гетероциклических соединений серы, являющихся производными тиазола, принадлежит и тиамин (витамин В₁). Он существует в виде солей типа



где $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$; $\text{R} = \text{H}$ и др.

Организм человека должен получать тиамин с пищей (дрожжи, черный хлеб, гречневая и овсяная крупы, печень и др.). Тиамин играет большую роль в обмене веществ. Нехватка тиамина в организме ведет к различным заболеваниям (полиневрит, отеки, сердечно-сосудистые расстройства и т.д.), к общему истощению организма. Тиамин применяется для профилактики и лечения В₁-авитаминоза, невритов, сердечно-сосудистой недостаточности, диабета. Многие другие лекарственные препараты также являются производными тиазола, например, норсульфазол и фталазол. Тиазолидиновое кольцо является структурным фрагментом молекул пенициллинов.

На основе имеющихся эмпирических данных о проявляемых химическими соединениями видах биологической активности разработана компьютерная система PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances). Она позволяет прогнозировать более 900 разных видов биологической активности со средней точно-

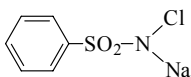
стью 85 %. В PASS обеспечена возможность оценки схожести химических соединений на типичные лекарства. Использование PASS позволяет уже на ранних стадиях исследования отбирать из веществ-кандидатов те, которые могут обладать желательными видами биологической активности и с малой вероятностью способны вызывать нежелательные побочные эффекты. Использование PASS позволяет многократно (от 3 до 11 раз) повысить вероятность успеха в первичных испытаниях веществ [208]. Новые гетероциклические соединения серы, проявляющие физиологическую активность и перспективные для применения в качестве лекарственных средств синтезированы в ЯГТУ [209-212].

4.3. Фармакологические группы сераорганических лекарственных веществ

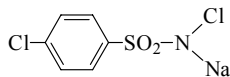
Противомикробные средства. Вещества, убивающие бактерии, называются бактерицидами. Это — широкий термин, объединяющий сульфаниламидные препараты, антибиотики, амиды и тиамиды пиридин- и пиазинкарбоновых кислот, производные оксихинолина и все остальные соединения, способные убивать болезнетворные бактерии. Сюда же относятся и антисептики — вещества, предотвращающие гниение древесины, тканей, кожи, пищевых продуктов и др. при их хранении. В сущности, антисептики — тоже противомикробные средства. К ним обычно относят спиртовой раствор йода, йодоформ, соли и оксиды ртути, серебра и цинка, борную, салициловую и бензойную кислоты, краситель "бриллиантовый зеленый", риванол и другие. Весьма эффективными антисептиками являются и некоторые сераорганические соединения: бензолсульфохлорамид натрия (хлорамин Б), N,N-дихлор-пара-карбоксибензолсульфамид (пантоцид) и др. [214]. Большое практическое значение имеют бытовые дезинфектанты для уничтожения возбудителей инфекционных заболеваний. К ним предъявляется ряд требований: эффективность, быстрота действия, хорошая растворимость в воде, невысокая токсичность, инертность по отношению к обрабатываемым поверхностям и изделиям, устойчивость при хранении, удобство транспортирования и применения, доступ-

ность и невысокая стоимость. По химической природе наиболее распространены хлорсодержащие дезинфицирующие средства — хлорная известь, хлорамины, N-хлорсукцинимид и др. Хлорную известь применяют для дезинфекции туалетов, мусорных ящиков, предметов обстановки, посуды и т.д. Она представляет собой индивидуальные или смешанные гипохлориты, обычно кальция или натрия. Это — порошок, взвесь в воде или раствор. Ее не используют для обработки тканей и неэмалированных металлических поверхностей. Хлорная известь неустойчива, быстро разлагается на свету, в тепле и во влажной атмосфере. Поэтому ее хранят в герметичной, стойкой к коррозии таре, а растворы готовят непосредственно перед применением.

Недостатков хлорной извести, в значительной мере, лишены "хлорамины". Это — азот- и галогенсодержащие сераорганические соединения, применяемые в виде натриевых солей. "Хлорамин Б" представляет собой бензолсульфохлорамид натрия, а "хлорамин ХБ" — хлорбензолсульфохлорамид натрия:



хлорамин Б



хлорамин ХБ

Хлорамины используют для дезинфекции помещений, посуды, белья, предметов ухода за больными. Обычно применяют разбавленные (до 3 %) водные растворы, устойчивые до 15 дней хранения.

Наряду с хлорсодержащими дезинфицирующими средствами широко применяют перекись водорода, фенол (карболовую кислоту), формальдегид (формалин) и др. Для обеззараживания воздуха в помещениях с успехом применяют озон, для обеззараживания воды — озон или хлор. При работе с дезинфицирующими средствами необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

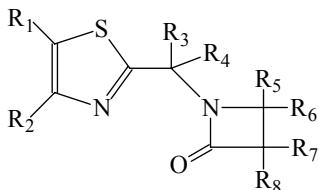
Для защиты пищевых продуктов (и кормов для скота) от порчи при длительном хранении применяют консерванты: бензойную кислоту, ее эфиры и соли; пропионовую кислоту и ее кальциевую соль; уксусную, муравьиную и сорбиновую кислоты; нитраты и нитриты; сульфаты и др. Для защиты тканей час-

то используют замещенные фенолы, производные формальдегида, олеат и нафтенат меди и др. Для предотвращения порчи кожаных изделий пригодны пара-нитрофенол, другие замещенные фенолы, четвертичные соли аммония, фториды натрия и калия и т.д. С целью сохранения древесины, могут быть использованы масла, многие органические соединения, водные растворы неорганических и органических соединений. Шпалы, сваи, срубы и т.п. пропитывают креозотом (каменноугольное пропиточное масло), сланцевым маслом, некоторыми жидкими полимерами. Детали деревянных построек защищают путем пропитки водными растворами фторидов щелочных металлов, борной кислоты, буры, часто с добавлением дихроматов калия или натрия (фиксаторы антисептиков на волокнах древесины). Защита резиновых изделий обычно обеспечивается ускорителями вулканизации, которые одновременно являются антисептиками, например органическими соединениями серы — тетраметилтиурамдисульфидом и дитиокарбатами.

Важную группу противомикробных средств составляют антибиотики. Они наиболее эффективно подавляют рост болезнетворных микробов и вирусов. Известно около 50 антибиотиков, применяемых на практике, а всего их описано более 6 тысяч. Большинство антибиотиков получают с помощью микробиологического синтеза, осуществляемого микроорганизмами. Новые антибиотики синтезируют путем химической модификации природных антибиотиков. Некоторые антибиотики, например левомицетин и циклосерин, получают полностью химическим синтезом. Среди антибиотиков имеются представители самых разных классов органических соединений — антрахинонов, лактонов, сахаров, гликозидов, пиперазинов, терпеноидов и т.д. Важная роль принадлежит и сераорганическим соединениям, например производным феназина. Антибиотики широко применяются для лечения человека и животных, для защиты растений, в пищевой промышленности — при консервировании продуктов [215].

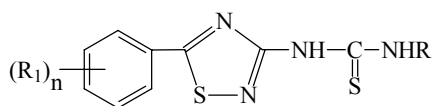
Ввиду большого значения антибиотиков и других противомикробных средств для современной медицины, постоянно ведутся исследования по поиску новых, еще более эффективных препаратов. В качестве примера приведем патентную заявку

Германии на новую разновидность тиазол-замещенных β-лактамов общей структуры

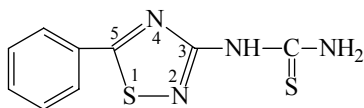


где радикалы от R_1 до R_8 представляют собой водород, галоген, гидроксил, amino, нитро, меркапто, алкил, арил или гетероциклический фрагмент [216]. Эти соединения пригодны в качестве антибиотиков или средств защиты растений.

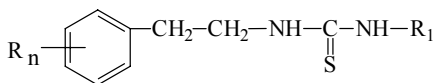
Большие усилия во всём мире прилагаются к поиску новых эффективных противовирусных средств. В первую очередь это касается новых производных тиомочевина. Фирма "Проктер энд Гембл" патентует для лечения вирусных инфекций, в том числе гепатита, герпеса, саркомы и ВИЧ соединения общей структуры [217]



где R — водород, C_1 – C_3 алкил; R_1 — водород, галоген и т.д.; $n=0$ –4. Типичным представителем этих лекарственных препаратов является 5-фенил-1,2,4-тиадиазолил-3-тиомочевина



Соединения фенилэтилтиомочевина типа

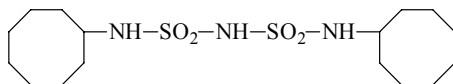


где R — водород, метил, метокси, галоген; R₁ — фенил, циклоалкил или гетероциклический фрагмент; n=0–6, предлагаются для лечения многих вирусных болезней [218].

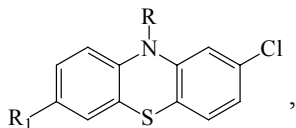
Фирма «Шеринг Со.» патентует лекарственные средства для лечения вирусных заболеваний — замещенные бис-аминосulfonyламины типа [219]



где R — адамантил, норборнил, циклооктил или циклодецил; R₁ и R₂ — водород или алкил; R₃ — водород, метил и др.; n=0–6. В патенте даны примеры синтеза, в частности, типичного представителя структуры*

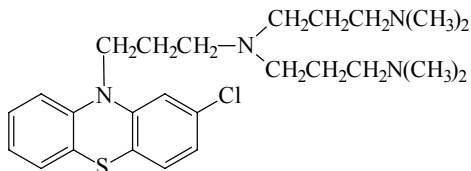


Органические соединения серы в последние годы расширяют сферу применения в медицине. Так, на химическом факультете Университета в Виктории (Австралия) найдены новые фенотиазиновые противомаларийные средства типа



где R и R₁ — всевозможные заместители [220].

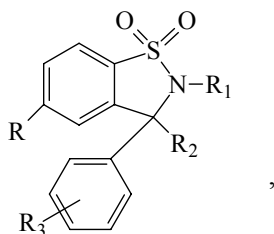
Среди изученных соединений наибольшую противомаларийную активность проявляет соединение структуры



*) Циклические углеводороды, необходимые для синтеза таких соединений, рассмотрены в монографии [94].

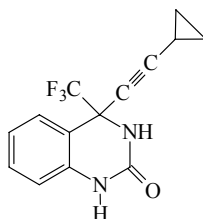
Разработан метод его синтеза [220].

Большие усилия предпринимаются по поиску новых лекарственных противовирусных средств для борьбы с ВИЧ-инфекцией. Сераорганические соединения и здесь оказываются перспективными. Это относится в первую очередь к новым сульфаниламидным препаратам. Давид Бейкер и Бин Янг из исследовательской корпорации Университета Теннесси (США) запатентовали способ синтеза циклических сульфонамидов строения [221]



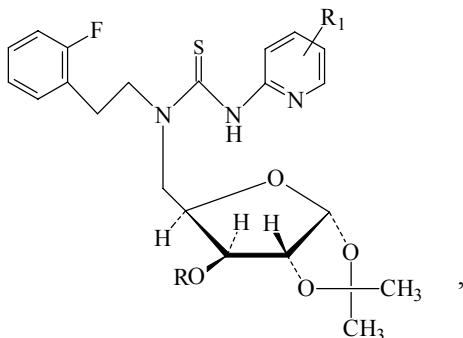
где R — водород, Cl, алкил; R₁ — водород, алкил; R₂ — водород, алкил, арил; R₃ — водород, галоген, гидроксил, алкоксил, аминно, гетероциклический фрагмент.

По данным патента [222], одним из исходных веществ для синтеза сераорганических лекарственных средств борьбы с ВИЧ является циклопропилацетилен. Последний долгое время был малодоступен и дорог. Но к настоящему времени разработан метод синтеза циклопропилацетилена из доступного сырья [178, с.91]. В патенте [222] описано интересное применение циклопропилацетилена для синтеза ингибитора обратной транскриптазы вируса иммунодефицита человека структуры



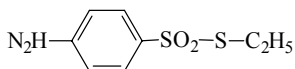
Синтез этого соединения осуществлен исследовательским центром фирмы «Дюпон Фармацевтикалз Ко.» в Нью-Джерси

(США) [223]. Весьма интересен также метод, основанный, на введении углеводного фрагмента в структуру производных тиомочевины, с целью получения обратимой транскриптазы ВИЧ-1. Этот метод разработан на химическом факультете Института Паркера Хьюза в Миннесоте (США) [224]. Синтезирована новая структура вида

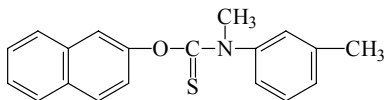


где R — водород или бензил, R₁ — 5-хлор, 5-бром, 5-метил и др.

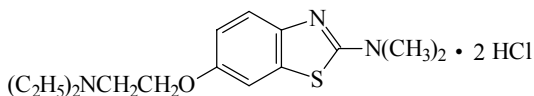
Следует также упомянуть применение органических соединений серы в качестве противогрибковых средств (антимикотиков) [199]:



эсулан

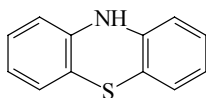


тонофтал

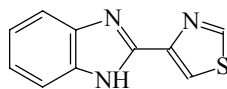


амиказол (астерал)

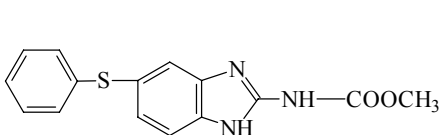
и средств против глистов (антигельминтиков):



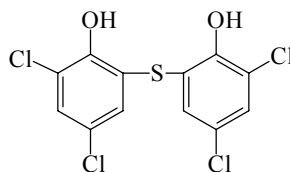
фенотиазин



тиабендазол



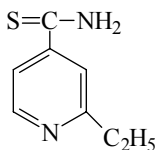
фенбендазол



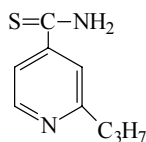
битионол

а также и других соединений аналогичного или близкого назначения.

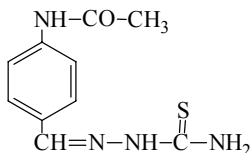
Традиционно важная роль принадлежит органическим соединениям серы среди противотуберкулезных средств. Некоторые из них:



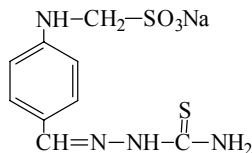
этионамид



протионамид



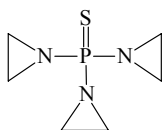
тиоацетазон



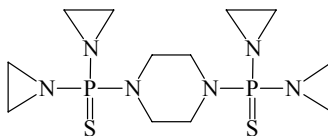
солютизон

Противоопухолевые средства. Происходит активное внедрение сераорганических соединений в ассортимент противоопухолевых препаратов. Давно известно применение в химиоте-

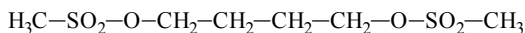
рации злокачественных новообразований таких сераорганических соединений, как производные амидов тиофосфорной кислоты тиофосфамид и тиодипин, а также некоторые сульфоны, например миелосан:



тиофосфамид

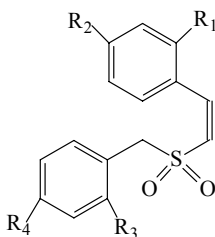


тиодипин

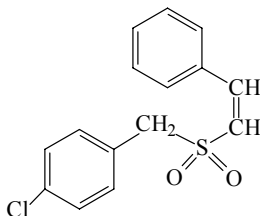


миелосан

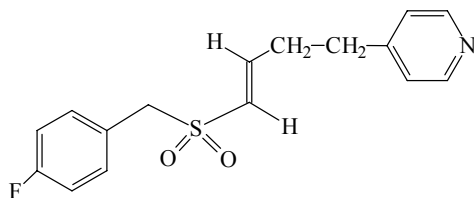
В последние годы арсенал таких средств быстро пополняется. Так, в Темплском университете общедоступной системы высшего образования (США) разработаны и запатентованы в качестве противоопухолевых средств α,β -ненасыщенные сульфоны структуры [225, 226]



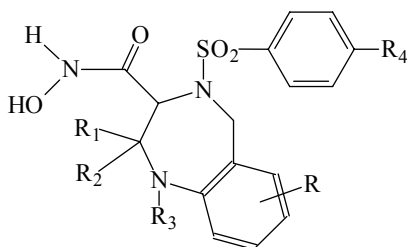
где R_1 — водород, хлор, нитро; R_2 — водород, алкил, алкокси, галоген; R_3 и R_4 — водород, алкил, нитро, галоген (одинаковые или разные). Типичными представителями этой группы лекарственных средств являются цис-стирил-4-хлорбензилсульфон



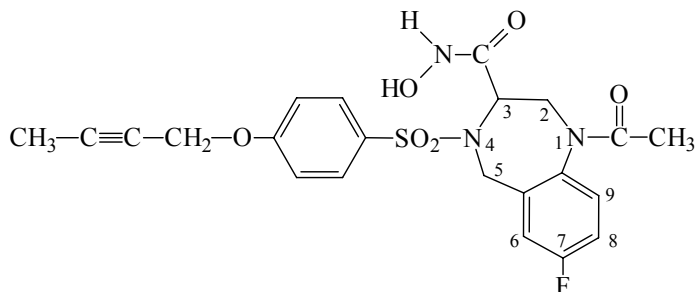
и транс-замещенный этилен строения



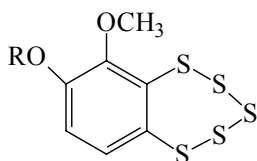
Американская корпорация "Американ Цианамид Ко" запатентовала в качестве противоопухолевых средств серосодержащие замещенные бензодиазепины структуры [227]



где R — алкил, циано, трифтор, трифторметокси, фтор, хлор и др.; R₁ и R₂ — водород или C₁–C₃ алкил; R₃ — алкил, формил, аминоацетил и др.; R₄ — замещенные фурил, тиенил, оксазолил и другие группы. Типичным представителем этого типа лекарственных средств является 1-ацетил-4-{[4-(2-бутилокси)-фенил]сульфонил-7-фтор-N-гидрокси-2,3,4,5-тетрагидро-1H-1,4-бензодиазепин-3-карбоксаимид}



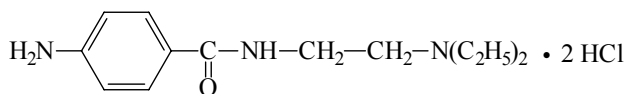
Ученые химического факультета колледжа Бруклина в Нью-Йорке (США) Эдита Брзостовская и Александер Грир установили противоопухолевую активность у замещенных бензопента-тиепинов, содержащих в молекуле полисульфидные циклические цепочки типа



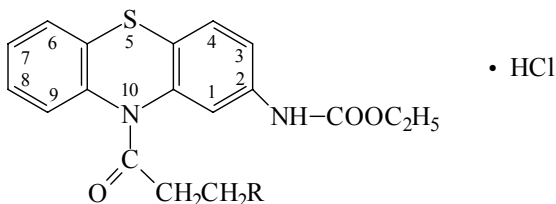
(R — водород или CH_3)

и исследовали механизм фармакологического действия этих интересных сераорганических соединений [228].

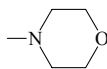
Сердечно-сосудистые средства. К числу лекарственных средств, стимулирующих и нормализующих работу сердца, прежде всего относят природные сердечные гликозиды — препараты наперстянки, горицвета, строфанта, ландыша, олеандра и других лекарственных растений. Далее это — антиаритмические средства, в том числе синтетические: гидрохлорид β -диэтил-аминоэтиламида пара-аминобензойной кислоты (новокаинамид)



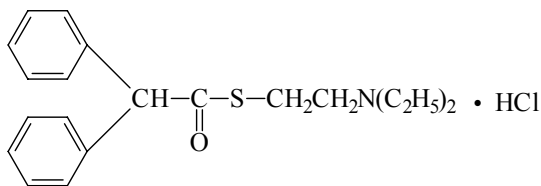
и гидрохлориды 2-карбэтоксиамино-10-(3-R-пропионил)фенотиазина [229]



Группа R может представлять собой остаток морфолина



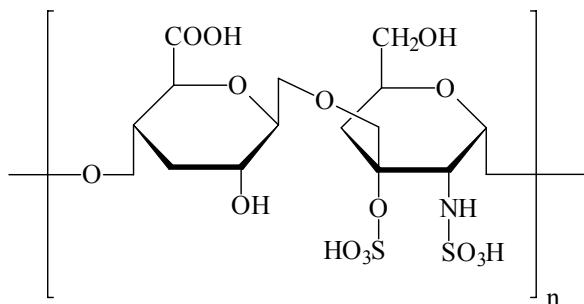
(этмозин) или диэтиламиногруппу $-N(C_2H_5)_2$ (этацизин). Этмозин и этацизин являются сосудорасширяющими и спазмолитическими препаратами, эффективными при сердечной аритмии. Следующая группа — преимущественно гипотензивные средства (для снижения артериального давления), а также сосудорасширяющие и спазмолитические средства. Эта группа представлена большим разнообразием органических соединений [199], включая всем известные сосудорасширяющие нитраты экстренного и пролонгированного действия (нитроглицерин, эринит, нитранол и др.). Гипотензивным действием обладают производные изохинолина (папаверин, сальсолин, сальсолидин, но-шпа, и др.), пурина и пиримидина (теобромин, теофиллин, эуфиллин, ксантинола никотинат, курантил и др.), хромена и бензофурана (интенкордин, келлин и др.), фенилалкиламинов и т.д. В этой группе лекарственных средств имеются и сераорганические соединения. Из традиционных веществ необходимо упомянуть гидрохлорид β -диэтиламиноэтилового эфира дифенилтиоуксусной кислоты (тифен)



Тифен оказывает сильное спазмолитическое и сосудорасширяющее действие, обладает и местноанестезирующим действием. Его применяют при спазмах, холецистите, язве желудка, колитах, бронхиальной астме, а также при спазмах сосудов мозга и начальной стадии гипертонической болезни. Путем замены двух этильных групп у азота на две н-пропильные группы получается «дипрофен». Он менее токсичен и обладает более сильным сосудорасширяющим действием. Его используют при спазмах сосудов конечностей (эндартериит, болезнь Рейно), при спазмах

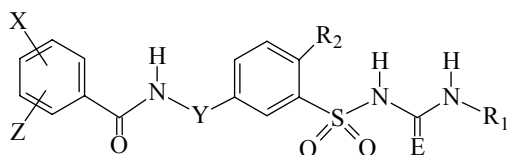
мышц, внутренних органов и др. Получены и еще более эффективные средства из этой группы.

Для профилактики образования сгустков крови (тромбов) при сердечно-сосудистых заболеваниях (инфаркт миокарда, тромбозы вен и артерий, сосудов мозга и глаза), при операциях на сердце и кровеносных сосудах, при переливании крови применяют лекарственные средства, тормозящие свертывание крови — антикоагулянты. Одним из наиболее распространенных антикоагулянтов является сераорганическое соединение — гепарин. Гепарин является мукополисахаридом, состоящим из остатков глюкуроновой кислоты и глюкозамина, этерифицированных серной кислотой:



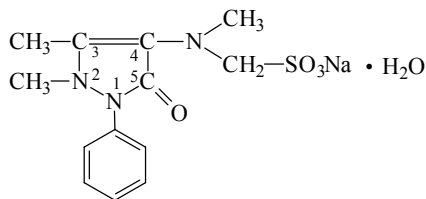
Молекулярная масса гепарина около 16000. Гепарин вырабатывается в организме человека и животных. В наибольших количествах содержится в печени и легких, меньше — в скелетных мышцах, селезенке, мышце сердца. Получают гепарин из легких крупного рогатого скота. Для медицинского применения выпускается в виде натриевой соли. Гепарин является естественным противосвертывающим фактором организма. При введении в кровь оказывает быстрый эффект. Гепарин обладает не только антикоагулирующим действием, но и улучшает свойства крови, интенсифицирует коронарный кровоток.

В последние годы намечается тенденция к синтезу и применению сердечно-сосудистых средств комбинированного действия. Немецкая фирма «Авентис Фарма Дойчланд ГмбХ» запатентовала в России применение ряда замещенных бензолсульфонилтиомочевин структуры [230]

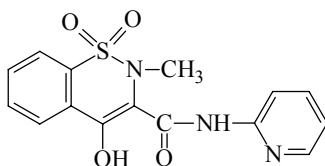


где R_1 — водород, CH_3 , CF_3 ; R_2 — водород, галоген, алкил, алкокси и др.; E — кислород, сера; Y — алкил; X — водород, алкил, галоген; Z — галоген, NO_2 , алкил, алкокси и др. Эти соединения предлагается использовать для профилактики и лечения нарушений вегетативной нервной системы, а также для лечения стенокардии, инфаркта миокарда, сердечной недостаточности и диабета.

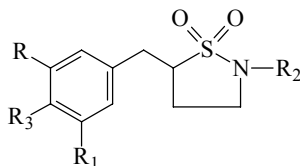
Анальгезирующие, жаропонижающие и противовоспалительные средства. К анальгетикам (обезболивающим средствам) относят наркотические и ненаркотические препараты, которые, в отличие от препаратов для хирургического наркоза и местноанестезирующих средств, не вызывают в терапевтических дозах выключения сознания и выраженного нарушения двигательных функций. Для ненаркотических анальгетиков, которые мы кратко рассмотрим, характерно сочетание анальгетического, жаропонижающего и противовоспалительного действия. Основными представителями таких средств являются производные салициловой кислоты (салицилат натрия, салициламид, аспирин и др.), производные пиразолона (антипирин, амидопирин, анальгин, бутадиион и др.), производные парааминофенола или анилина (фенацетин, парацетамол и др.), а также производные индола, фенилпропионовой кислоты и других соединений. Все они широко применяются на практике. Из органических соединений серы к этой группе относится прежде всего 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфонат натрия (анальгин) структуры



Это — важное и наиболее употребляемое обезболивающее средство в повседневной жизни. Он обладает эффективным анальгезирующим, противовоспалительным и жаропонижающим действием. Его применяют при болях различного происхождения (головная боль, невралгия, радикулит, миозит), лихорадочных состояниях, гриппе, ревматизме и т.д. Здесь же можно назвать и пироксикам, представляющий собой циклический сульфон структуры

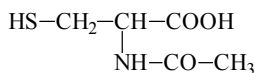


Циклический сульфон похожего строения

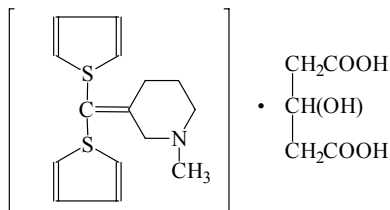


(R — водород, алкил, алкокси, гидроксиалкил, карбоксиалкил; R₁ — R; R₂ — водород, алкил, циклоалкил, алкокси, ацил, карбамоил; R₃ — гидроксильная группа) запатентован в США японской фирмой в качестве антиревматического средства [231].

Противокашлевые и противорвотные средства. Наиболее старыми противокашлевыми средствами были наркотические анальгетики — кодеин и другие, близкие к морфину, соединения. В дальнейшем появились ненаркотические противокашлевые средства (глауцин, либексин и др.). К ним относятся и некоторые синтетические сераорганические противокашлевые и отхаркивающие средства: битиодин, ацетилцистеин и др.

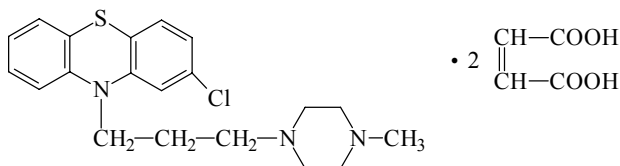


ацетилцистеин

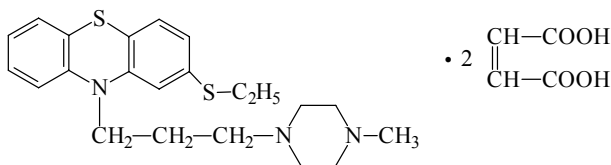


битиодин

Рвота часто является защитным актом, с целью освобождения желудка от попавших в него раздражающих и токсичных веществ. Однако во многих случаях рвота сопутствует болезням и ухудшает состояние организма. Она может возникать при эмоциональном возбуждении, при морской и воздушной болезни. В таких случаях требуется применение средств, предотвращающих или успокаивающих рвоту и облегчающих этим состояние организма. В настоящее время имеется много различных противорвотных средств. Весьма эффективны, в частности, производные фенотиазина. Например, известен нейролептик метеразин, применяемый при лечении психических заболеваний. Если в молекуле метеразина заменить хлор на этилсульфидную группу, то получается эффективное противорвотное средство тизтилперазин (торекан):



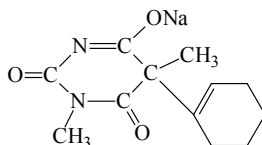
метеразин



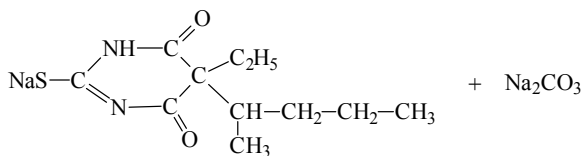
тизтилперазин

На этом примере хорошо видно влияние даже одного заместителя в сложной структуре на фармакологические свойства. Ти-этилперазин — сераорганическое эффективное противорвотное средство, помогающее при рвоте различного происхождения. Положительные результаты отмечены при морской и воздушной болезни, болезни Меньера, мигрени, при вестибулярных и координационных нарушениях, связанных с расстройствами мозгового кровообращения, вегето-сосудистой дистонией и т.д. Мы не рассказываем здесь о новых, еще более эффективных препаратах. Читатель без труда найдет необходимую информацию.

Средства для наркоза, снотворные и психотропные средства. Средства для наркоза бывают ингаляционные (эфир, хлороформ, закись азота, циклопропан, фторотан и др.) и неингаляционные (гексенал, тиопентал-натрий, кетамин и др.). Гексенал и тиопентал-натрий по химическому строению относятся к барбитуратам. Гексенал представляет собой 1,5-диметил-5-(циклогексен-1-ил)-барбитурат натрия. Он оказывает снотворное, а в больших дозах — наркотическое действие. В связи с угнетающим влиянием на дыхательный и сосудодвигательный центры применение гексенала ограничено кратковременными (15-20 мин) операциями. Кроме того, у гексенала есть ряд противопоказаний. Тиопентал-натрий представляет собой смесь 5-этил-5-(2-амил)-2-тиобарбитурата натрия с карбонатом натрия:

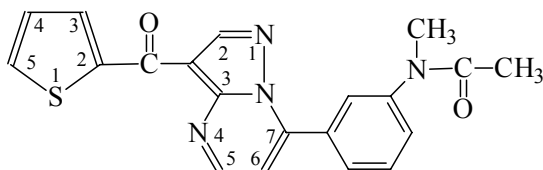


гексенал

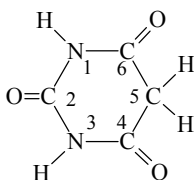


тиопентал-натрий

Тиопентал-натрий применяют обычно для внутривенного наркоза. По своему действию близок к гексеналу, но действует быстрее и сильнее. Наркотический сон после введения однократной дозы длится 20-25 мин. Тиопентал натрия противопоказан при ряде заболеваний. Существует ряд небарбитуровых средств для наркоза, к числу которых относится кетамин. Поиск новых эффективных препаратов непрерывно продолжается во многих странах. Например, фирма «Цианамид Ко» (США) патентует в качестве новых снотворных и седативных средств сераорганические соединения, содержащие в молекуле фрагменты тиофена, пиразола и пиримидина [232]. Типичным представителем является N-метил-N-{3-[3-(2-тиенилкарбонил)-пиразол[1,5- α]-пиримидин-7-ил]фенил}-ацетамид



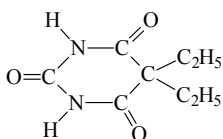
Барбитуровая кислота



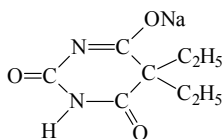
является основой структуры многих снотворных, наркотических и противосудорожных средств. Сама барбитуровая кислота не оказывает снотворного действия. Это действие присуще ее производным, которые получают при замещении атомов водорода у углеродного атома в положении 5 на различные органические группы. Замена кислородного атома у углерода в положении 2 на серу приводит к получению тиобарбитуратов, как это было у тиопентал-натрия. У некоторых барбитуровых производных (гексенал, гексобарбитал, бензонал) водород при атоме азота в положении 1 или 3 замещен на различные радикалы. Производ-

ные барбитуровой кислоты (барбитураты) плохо растворимы в воде, поэтому их обычно применяют в виде хорошо растворимых натриевых солей.

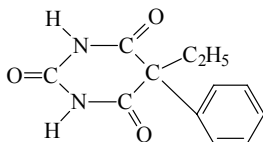
Барбитураты оказывают угнетающее влияние на центральную нервную систему. Они применяются в медицине в качестве успокаивающих, снотворных, противосудорожных средств и средств для наркоза. Особенности действия барбитуратов зависят от их химического строения. К длительно действующим барбитуратам, применяемым как снотворные, относятся барбитал, барбитал-натрий, фенобарбитал. К препаратам со средней продолжительностью действия относятся барбамил, этаминал-натрий, циклобарбитал. Препаратом короткого действия является гексобарбитал [199].



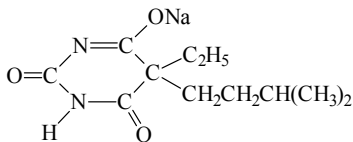
5,5-диэтилбарбитуровая кислота (барбитал)



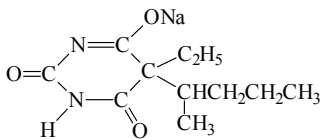
5,5-диэтилбарбитурат натрия (барбитал-натрий)



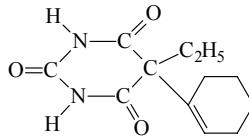
5-этил-5-фенилбарбитуровая кислота (фенобарбитал)



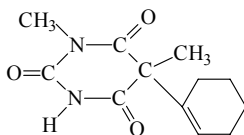
5-этил-5-изоамилбарбитуровая кислота (барбамил)



5-этил-5-(2-амил)-барбитурат натрия (эминал-натрий)



5-этил-5-(циклогексен-1-ил)-барбитуровая кислота (циклобарбитал)



1,5-диметил-5-(циклогексен-1-ил)-
барбитуровая кислота (гексобарбитал)

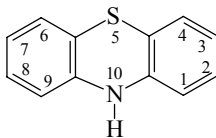
Кроме барбитуратов, существуют снотворные средства на основе производных пиридина, бензодиазепина и других гетероциклических соединений, а также и снотворные средства алифатического ряда.

В начале 50-х годов прошедшего столетия была обнаружена особая эффективность аминазина и резерпина для лечения психических болезней. Затем были синтезированы многочисленные аналоги этих веществ. Было установлено, что производные этих и других классов органических соединений могут быть применены для лечения шизофрении и других психозов, маниакальных синдромов, депрессии, неврастении, алкогольных психозов и т.д. Препараты такого действия стали называть «психотропными препаратами». Их классифицируют по направлению действия. Например, нейролептические средства (нейролептики) предназначены для ослабления и подавления психозов (страх, галлюцинации, агрессивность и т.д.). Транквилизаторы обладают успокаивающим действием. Психостимуляторы, наоборот, оказывают активирующее воздействие на психическую деятельность. Нейротропные средства активизируют обмен веществ в мозговой ткани и, тем самым, улучшают память, облегчают процесс обучения. Антидепрессанты эффективны при лечении психических депрессий.

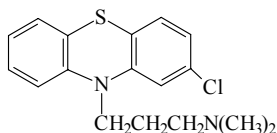
Одну из главных групп современных психотропных препаратов составляют нейролептики. Основными представителями этой группы являются производные фенотиазина (аминазин и др.), бутирофеноны (галоперидол и др.) и резерпин. Нейролептики оказывают успокаивающее действие, уменьшают реакции на внешние воздействия, подавляют страх и возбуждение. Они применяются для лечения шизофрении и других психических заболеваний. Нейролептики группы фенотиазина обладают про-

тиворвотной активностью, противогистаминной активностью и другими полезными лечебными свойствами.

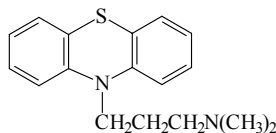
Сам фенотиазин



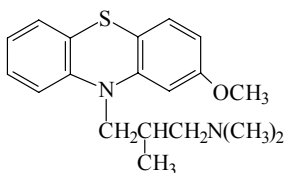
в медицине в настоящее время почти не применяется. В 1945 году было найдено, что при замещении атома водорода при атоме азота фенотиазинового ядра на различные алкиламиноалкильные заместители можно получать вещества, имеющие сильную противогистаминную активность и другие ценные лечебные свойства. Первыми из таких веществ были 10-(2-диметиламиноэтил)-фенотиазин (эгизин) и его диэтильный аналог (динезин). Последний нашел применение для лечения болезни Паркинсона. В ходе дальнейших исследований оказалось, что весьма сильной противогистаминной активностью обладает гидрохлорид 10-(2-диметиламинопропил)-фенотиазина, названный дипразином. Более того, выяснилось, что дипразин, наряду с противогистаминной активностью, обладает седативным действием, некоторым жаропонижающим действием, оказывает противорвотный эффект и т.д. В поисках еще более эффективных веществ были синтезированы производные фенотиазина, замещенные в положении 2 ядра атомом хлора или другими заместителями. Одним из самых эффективных оказался гидрохлорид 2-хлор-10-(3-диметиламинопропил)-фенотиазин, или аминазин. Позднее были синтезированы и другие производные фенотиазина. Хотя большинство производных фенотиазина являются нейролептиками, в ряду фенотиазинов синтезированы и антидепрессанты (фторацизин), сосудорасширяющие средства (хлорацизин, нонахлазин), антиаритмические средства (этмозин), противорвотные средства (тиэтилперазин) и др.



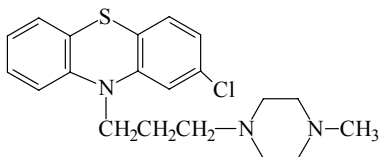
аминазин



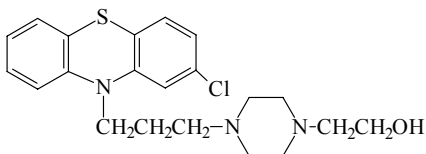
пропазин



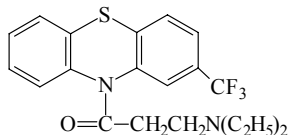
левомепромазин



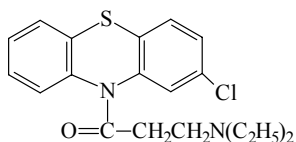
метеразин



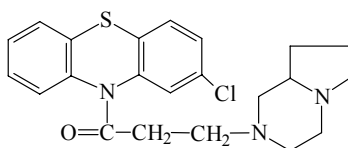
этаперазин



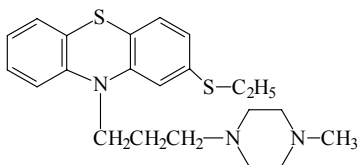
фтораказин



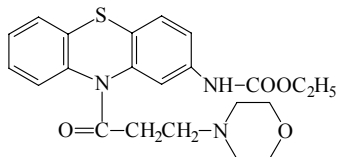
хлораказин



нонахлоразин

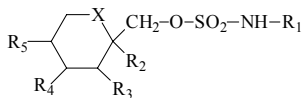


тизтилперазин



этимозин

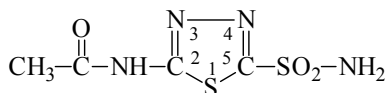
Из относительно новых средств назовем антиконвульсанты, используемые при деменции. Фирма «Орто-МакНейл Фармацевтикал Инкорпорейтед» (США) патентует способ лечения болезни Альцгеймера с помощью лекарственных препаратов структуры



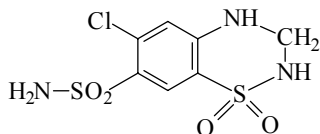
(X — атом кислорода или группа CH_2 , R_1 - R_5 — водород или алкил)

Эти сераорганические препараты эффективны в суточных дозах от 15 до 500 мг [233].

Диуретические средства. Диуретические средства (диуретики, мочегонные средства) — лекарственные препараты, применяемые для ускорения выделения почками мочи и снижения содержания жидкости в организме. Тем самым, диуретики улучшают кровообращение при отеках. Применяют мочегонные средства главным образом при болезнях сердца, печени и почек, сопровождающихся образованием отеков. Среди диуретиков много органических соединений серы. Кратко рассмотрим некоторые из них. 2-Ацетиламино-1,3,4-тиадиазол-5-сульфонамид (диакарб)

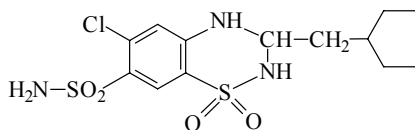


содержит серу и в тиадiazольном ядре, и в сульфамидной группе. Его применяют также при лечении глаукомы, особенно при острых приступах. Возможно его использование и при лечении эпилепсии. Другой препарат, дихлотиазид, содержит серу в бензотиазиновом ядре и в сульфамидной группе:



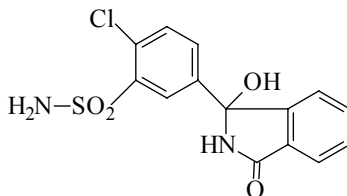
Наряду с диуретическим действием, дихлотиазид оказывает также гипотензивное действие при повышенном артериальном давлении. Он эффективен при лечении гипертонии. В ряде случаев он эффективен и при глаукоме. Второе название дихлотиазид — гипотиазид.

При замещении одного из водородных атомов молекулы гипотиазида метилциклопентильной группой получается еще одно диуретическое лекарственное средство — циклометиазид:



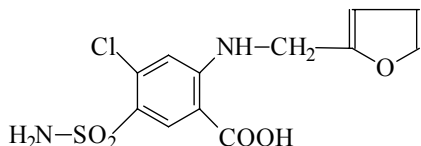
Он активнее дихлотиазид, и это дает возможность применять его в меньших дозах.

В случае замещения водородного атома в молекуле хлорбензолсульфамида на фрагмент изоиндолина образуется хлорталидон (гигротон)



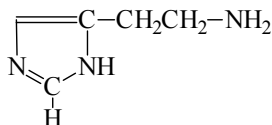
Хлорталидон, так же, как диакарб и дихлотиазид, содержит в молекуле сульфонамидную группу, и это обуславливает значительную общность их фармакологического действия. В то же время, специфика структуры хлорталидона придает ему относительно большую продолжительность диуретического эффекта.

Наконец, введение в структуру хлорбензолсульфамида таких заместителей, как фурилметиламино- и карбокси-группы, дает лекарственное диуретическое средство фуросемид:



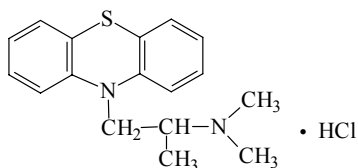
Фуросемид — диуретик быстрого действия, обладающий, кроме того, противогипертоническим действием.

Антигистаминные (противоаллергические) средства. Считается, что ответственным за аллергические заболевания является гистамин



Он содержится в организме человека и животных. В обычных условиях гистамин находится преимущественно в связанном,

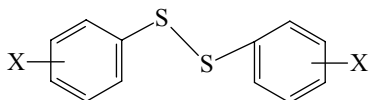
неактивном состоянии. При ожогах, отморожениях, лихорадке и других заболеваниях, а также при попадании в организм химических веществ количество свободного гистамина увеличивается. Широкое применение для профилактики и лечения аллергических заболеваний приобрели противогистаминные препараты (димедрол, фенкарол, дипразин, супрастин и др.). Дипразин — это сераорганический препарат, производное фенотиазина:



10-(2-диметиламинопропил)-фенотиазина
гидрохлорид (дипразин)

Его второе название — пипольфен. Дипразин применяется при лечении аллергических заболеваний (крапивница, лихорадка и др.), при ринитах, ревматизме, болезни Меньера, кожных болезнях и т.д.

Кроме того, антигистаминным действием обладают органические сульфиды (циметидин, ранетидин и др.). Это направление получило развитие в последние годы. Особенно эффективными оказались новые органические дисульфиды. Так, американская фирма «Алкон Юниверсал Лимитед» запатентовала применение в качестве антиаллергических средств замещенных ароматических дисульфидов типа [234]



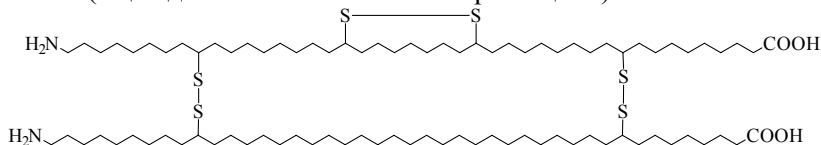
где X — фрагмент замещенной мочевины $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{R}$,

в котором R представляет собой атом водорода, алкил-, арил-, циклоалкил-, галоген- и другие фрагменты. Такие соединения оказались пригодными для предотвращения и лечения аллерги-

ческих заболеваний глаз, носа, кожи, желудочно-кишечного тракта.

Противодиабетические средства. Диабет бывает различных видов. Мы рассмотрим здесь только средства для борьбы с сахарным диабетом. Сахарный диабет (сахарная болезнь) — наследственная или приобретенная болезнь обмена веществ, обусловленная недостатком в организме инсулина. Проявления сахарного диабета: повышенная концентрация сахара в крови, резкое увеличение количества мочи и повышение содержания в ней сахара, усиленная жажда, похудание, слабость, кожный зуд и др. Тяжелым осложнением диабета является диабетическая кома — опасное для жизни состояние. При коме теряется сознание, нарушаются кровообращение, дыхание, обмен веществ, рефлексы. Кома наблюдается при сахарном диабете, инсульте, гепатите, уремии, эпилепсии, отравлениях. При коме требуется неотложная медицинская помощь во избежание летального исхода.

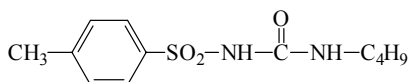
Содержание сахара в крови и его усвоение тканями регулируется специальным гормоном — инсулином. При недостатке инсулина и возникает диабет. Введение препаратов инсулина в необходимых дозах дает лечебный эффект. Таким образом, инсулин — это одно из важнейших антидиабетических средств. Инсулин — это белок (гормон), вырабатываемый в поджелудочной железе. Молекула инсулина включает две длинные аминокислотные цепи, состоящие из чередующихся аминокислотных фрагментов и соединенные двумя дисульфидными мостиками (еще один мостик имеется в первой цепи):



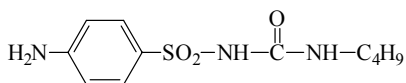
Молекулярная масса инсулина около 12000. Осуществлен и полный химический синтез инсулина.

К настоящему времени синтезированы сераорганические соединения, оказывающие сахаропонижающее действие и применяемые для лечения диабета [235]. Это, главным образом, производные сульфонилмочевины. Первым следует назвать

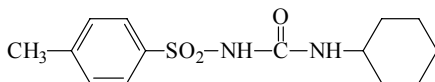
N-(пара-метилбензолсульфонил)-N'-н-бутилмочевину (бута-мид). Замена метильной группы в пара-положении бензольного ядра на аминогруппу дает препарат букарбан, несколько более эффективный, но и более токсичный. Замена бутильной группы при атоме азота в молекуле бутамида на циклогексильную группу приводит к препарату под названием цикламид, также несколько более активному по сравнению с бутамидом. Дальнейшее повышение эффективности было достигнуто путем замены метильной группы в молекуле цикламида на атом хлора (препарат хлорцикламид), а также путем замены метильной группы цикламида на более сложный 5-хлор-2-метоксибензамидо-этильный заместитель (препарат глибенкламид). Необходимо назвать и хлорпропамид, близкий по строению и действию к бутамиду. Химически отличается от бутамида тем, что в пара-положении бензольного ядра содержит атом хлора вместо метильной группы, а вместо бутильной группы при атоме азота содержит пропильную группу. По сравнению с бутамидом и цикламидом, хлорпропамид более активен и оказывает сахаропонижающее действие в меньших дозах. Но он более токсичен и поэтому должен назначаться с осторожностью у больных, перенесших заболевания печени.



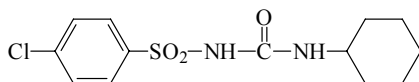
бутаид



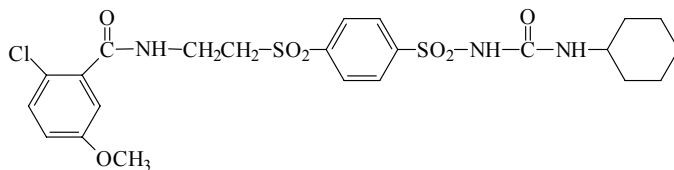
букарбан



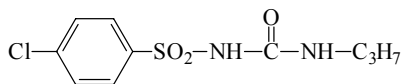
цикламид



хлорцикламид

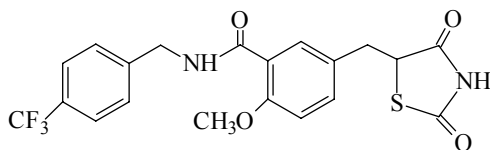


глибенкламид

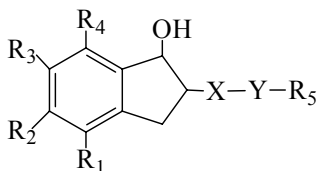


хлорпропамид

В последние годы для лечения диабета предложены новые средства. В частности, японская фирма «Киорин Фармацевтикалз Ко.» патентует [236] в Европейском патентном ведомстве применение для лечения диабета соли щелочных металлов производного тиазолидин-2,4-диона структуры

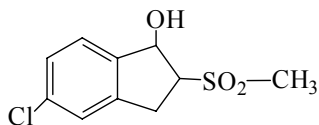


Немецкая фирма «Адвентис Фарма Дойчланд ГмбХ» получила патент на новые замещенные индан-1-олы, способ их синтеза и применение в качестве лекарственных средств для профилактики и лечения диабета и ожирения. Патентуемые вещества имеют структуру типа [237]



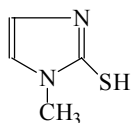
где R_1 , R_4 могут быть атомами водорода или такими заместителями, как фтор, хлор, бром, йод, циано, азидо, нитро, гидроксид, амино, сульфо, сульфамидо, алкил, диалкиламино, циклоалкил и др.; R_2 , R_3 могут представлять собой водород, галоген, циано, азидо, нитро и другие заместители; R_5 — алкил, фторалкил,

фторциклоалкил, фторфенил и другие похожие заместители; X — это S, SO или SO₂; Y — полиметиленовая цепочка — (CH₂)_n—, где n=0–3. Дан метод синтеза типичного представителя структуры

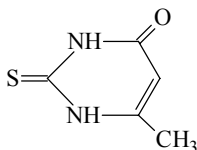


и приведены результаты испытаний его фармакологической активности в лечении диабета и ожирения.

Антитиреоидные средства. Одним из важных органов у человека является щитовидная железа, расположенная на шее, в области гортанных хрящей. Она вырабатывает гормоны тироксин, трийодтиронин и др., регулирующие рост и развитие организма. Поражение щитовидной железы приводит к появлению некоторых болезней, например, к микседеме, базедовой болезни (зобу). Антитиреоидные средства предназначены для торможения образования аномально большого количества тиреоидных гормонов. Это позволяет нормализовать обмен веществ, предотвратить или устранить болезни, вызываемые избыточным количеством тиреоидных гормонов в организме. В качестве антитиреоидных средств часто применяются препараты йода. Но известны синтетические препараты, органические соединения серы, которые используются для тех же целей. К ним относятся циклические производные тиомочевины, например, мерказолил и метилтиоурацил. 1-Метил-2-меркаптоимидазол (мерказолил) является синтетическим антитиреоидным средством. Вызывает уменьшение синтеза тироксина в щитовидной железе, благодаря чему оказывает лечебное действие при ее гиперфункции. Применяют мерказолил при диффузном токсическом зобе. В то же время, этот препарат оказывает побочное действие и имеет противопоказания. Кроме того, он не совместим с амидопирином, сульфаниламидными препаратами и др. Вторым синтетическим антитиреоидным средством является 6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-4-тион-2 (метилтиоурацил).



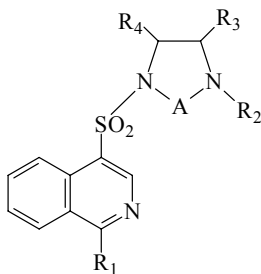
мерказолил



метилтиоурацил

По характеру антигипертензивного действия он близок к мерказолилу, но менее активен. Он сочетается с резерпином, что позволяет снизить дозу на однократный прием. Но и у этого препарата имеется ряд побочных воздействий и противопоказаний. Синтезированы и новые, менее токсичные препараты, но их рассмотрение выходит за рамки настоящей книги.

Средства против других заболеваний. Для лечения глазных болезней, главным образом глаукомы, имеющийся арсенал лекарственных средств пополняется в результате поиска новых эффективных препаратов, в том числе — сераорганических. В частности, для этой цели предлагаются новые сульфамидные препараты типа [238] $\text{Ar-SO}_2\text{-NH-Ar}_1$, где Ar — алкил, алкенил, алкинил, арил, гетерил и другие фрагменты; Ar_1 — бициклический гетероцикл. В патенте фирмы «Алкон лабораториз инкорпорейтед» (США) для лечения глаукомы и ишемии глаз предложено использовать некоторые сульфонильные производные изохинолина [239]. Предлагаемые соединения имеют строение

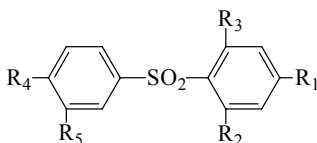


где R_1 — атом водорода, гидроксильная группа или атом хлора; A — метиленовые группы; R_2 - R_4 — атомы водорода или алкильные группы.

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \text{S} \\ \text{(CH}_2\text{)}_m \end{array} \text{(CH}_2\text{)}_n \text{S} \text{C}(=\text{O}) \text{C}(\text{R}_3)=\text{CH}_2$$
C=CSC(=O)SC1CSCC1
$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 || \\
 \text{R}_3 - \text{C} = \text{N} - \text{R}_4 \\
 | \\
 (\text{CH}_2)_n - \text{R}_2 \\
 / \quad \backslash \\
 \text{S} \quad \text{C} \\
 | \quad | \\
 \text{R}_1 \quad \text{R}
 \end{array}$$

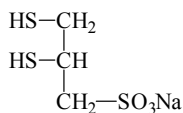
В Юго-Западном медицинском центре Техасского университета (США) предложен способ лечения облысения с помощью

новых сераорганических соединений из класса сульфонов типа [242]

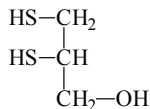


где R_1 - R_5 — представляют собой различные заместители.

Сераорганические соединения часто используют в качестве антидотов — противоядий для профилактики и лечения поражений токсичными веществами. К числу антидотов относятся, в частности, унитиол и димеркаптопропанол

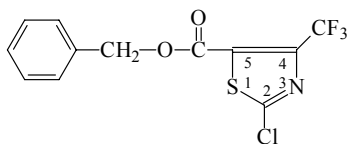


унитиол



димеркаптопропанол

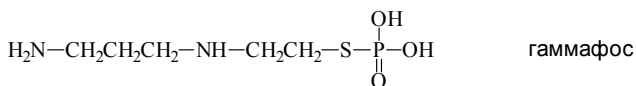
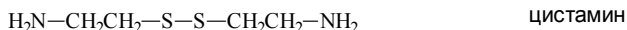
Механизм действия этих веществ состоит в том, что они реактивируют активные центры ферментов, угнетенные токсичными веществами. Есть и другой механизм, заключающийся в образовании комплексных соединений между ядом и антидотом, с последующим удалением комплекса из организма. Антидоты такого действия называют комплексонами. Среди них также имеются соединения серы, но мы не будем их рассматривать. Известны антидоты и для растений. Например, бензиловый эфир 2-хлор-4-трифторметил-5-тиазолкарбоновой кислоты



используется для обработки семян кукурузы и риса.

Среди органических соединений серы есть радиозащитные средства — радиопротекторы. Они вводятся в организм для предотвращения радиоактивного поражения, но не относятся к лекарствам, предназначенным для лечения уже имеющейся лу-

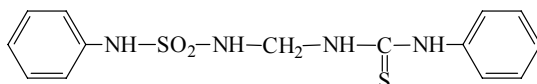
чевой болезни. К радиопротекторам относятся аминотиолы и их производные:



Эффективны и другие серосодержащие соединения, в частности, дитиокарбаматы [243].

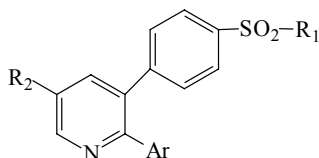
Лекарственные средства комбинированного действия. В последние годы ведется интенсивный поиск органических веществ, обладающих многосторонним фармакологическим действием на организм, способным давать комбинированный эффект. Это жизненно важно для людей, особенно пожилых, имеющих целый "букет" заболеваний. Наличие средств комбинированного действия даст возможность таким больным избежать приема большого количества различных лекарств, неизбежно сопряженного с нежелательными побочными эффектами. Синтез лекарственных средств многоцелевого назначения стал возможным благодаря накопленному опыту и знаниям в области взаимосвязи лекарственного действия с химическим строением.

В развитие истории уже давно и хорошо известных сульфаниламидных препаратов, американская фирма «Синаптик фармацевтикал корпорейшн» патентует многофункциональные лекарственные вещества, содержащие в молекуле одновременно ароматические сульфаниламидные фрагменты серы (VI), тиокарбамидные фрагменты серы (II) и разнообразные циклические фрагменты. Такие соединения имеют широкий спектр лекарственных свойств и пригодны для лечения нарушений в питании, нервно-психических заболеваний, болезней сердечно-сосудистой системы и мозгового кровообращения [244]. Типичным представителем этой группы веществ является N-фенил-N'-фениламиносульфониламинометилтиомочевина

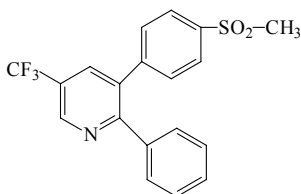


Аналогичные разработки ведутся во Франции [245].

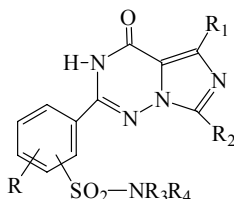
Запатентовано применение серосодержащих замещенных пиридинов в качестве селективных ингибиторов фермента циклооксигеназы [246]. Они характеризуются следующей структурой:



где R_1 — метил, amino, метиламино и др.; Ar — моно-, ди-, тризамещенные пиридинил- или пиридинил-N-оксид, в которых могут быть заместитель типа H, галоген, CN, N_3 , OH и др.; R_2 — галоген, алкокси, алкил, алкилтио, азидо, гидроксил, нитрогруппа и др. Эти соединения пригодны для профилактики и лечения таких заболеваний, как синуситы, ревматоидные артриты, бурситы, астма, остеопорозы, глаукома, болезнь Альцгеймера и др. Разработаны методы синтеза этих веществ. В частности, описан синтез типичного представителя этого класса веществ 3-[(4-метилсульфонил)-фенил]-2-фенил-5-трифторметилпиридина

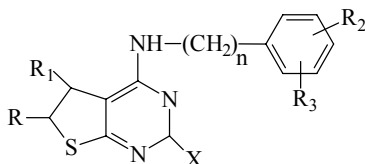


Серосодержащие соединения сложного строения, являющиеся замещенными соединениями имидазотриазинонов с сульфонильной группой в боковой цепи типа



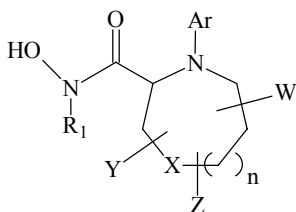
(где R — этокси- или пропокси-группа; R₁ — метил или этил; R₂ — этил или пропил; R₃ и R₄ — замещенный алкил или гетероциклический фрагмент) предложены германской фирмой «Байер» в качестве средств для лечения сердечных заболеваний, диабета, глаукомы, псориаза, гиперплазии простаты, болезни Альцгеймера и многих других заболеваний [247].

Для лечения сердечно-сосудистых, легочных, опухолевых заболеваний, женских половых расстройств и т.д. предлагаются фармацевтические композиции, содержащие антитромботические вещества в сочетании с тиенопиримидинами строения [248]



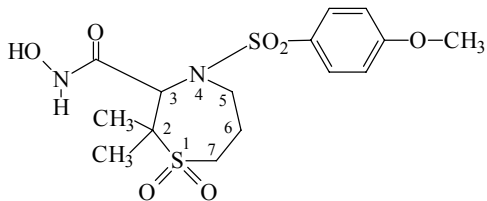
где R и R₁ — водород, алкил, галоген; R₂ и R₃ — водород, алкил, OH, алкокси- или галоген; X — алкил, арилалкил, арил, циклоалкил и др.; n=0–3

Согласно разработкам "Проктер энд Гембл" (США), новые серосодержащие производные тиазепина структуры

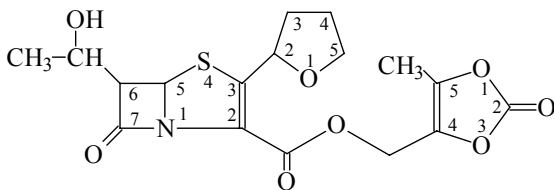


(где R₁ — водород, алкил, ацил; Ar — замещенный фенил, фенилмеркапто, фенилсульфонил; X — метилен, кислород, сера, сульфонил или амино-группа; W — водород или алкил; Y — водород, гидроксил, меркапто, амино или алкилсульфонильная группа; Z — спирановый фрагмент или отсутствует; n=1–3) являются селективными ингибиторами ферментов металлопротеаз [249]. Благодаря этому свойству, они пригодны для лечения воспалительных, вирусных, сердечно-сосудистых, аутоиммунных и опухолевых заболеваний. Синтезирован ряд таких соеди-

нений, в том числе типичный представитель N-гидрокси-S-диокса-4-[(4-метоксифенил)сульфонил]-2,2-диметилтиазепин-3-карбоксамида



Последним словом в рассматриваемой области являются многофункциональные лекарственные средства с контролируемым высвобождением активных ингредиентов. Одним из них является 5-метил-2-оксо-1,3-диоксолен-4-ил-метил-6-(1-гидроксиэтил)-7-оксо-3-(2-тетрагидрофурил)-4-тиа-1-азабицикло-[3,2,0]-гепт-2-енкарбоксилат («фаропенемдалокоат») [250]



Такие средства доставляют активный ингредиент к больному органу и там высвобождают его. Благодаря этому сводится к минимуму побочное действие лекарства и значительно повышается его лечебная эффективность. Результаты испытаний лекарственного средства [250] показали, что через 30 мин после введения его в организм высвобождается 30 % активного ингредиента, а через 2 часа высвобождается от 50 до 100 %. Лекарства типа [250] пригодны для лечения многих заболеваний.

Глава 5

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Органические соединения находят широкое применение в сельском хозяйстве, начиная с удобрений и кончая реагентами специального и весьма ограниченного использования. Современное сельское хозяйство является одной из самых важных отраслей материального производства. Оно включает возделывание сельскохозяйственных культур и разведение сельскохозяйственных животных для получения продукции растениеводства и животноводства. Оно включает также различные виды первичной переработки растительных и животных продуктов. Часто к сельскому хозяйству причисляют и лесное хозяйство. Для нужд сельского хозяйства во многих странах ведутся ирригационные работы с целью увеличения площади орошаемых земель. Для сельского хозяйства работает огромная химическая промышленность по производству минеральных удобрений, пестицидов и множества других видов химической продукции сельскохозяйственного назначения.

5.1. Органические удобрения

Удобрения предназначены для улучшения питания растений и свойств почвы. Рост и развитие растений зависит от климатических условий, наличия необходимых элементов питания, свойств и структуры почвы, а также от многих других факторов. В почве имеются запасы питательных веществ. Но они часто присутствуют в труднодоступной форме, и это требует внесения удобрений. В составе растений насчитывается более 70 химических элементов. Для нормального роста достаточно только 15 из них. Это — углерод, кислород, водород, азот, сера, фосфор, калий, кальций, магний, бор, железо, марганец, медь, молибден и цинк. Каждый из них играет свою роль. Иногда к числу этих незаменимых элементов причисляют и кремний. Для некоторых сельскохозяйственных культур полезны натрий, кобальт и хлор. Водород и кислород растение получает из воды, а углерод

(и кислород) из углекислого газа. Удобрения бывают минеральные, органические и бактериальные. Кроме того, их подразделяют на зеленые, местные, промышленные и химические. Зеленые удобрения — это свежая зелень, например бобовых культур, которая запахивается в почву для обогащения ее азотом и органическими веществами. Местные удобрения получают непосредственно в хозяйствах (навоз, торф, болотный ил и др.). Промышленные и химические удобрения включают азотные удобрения, фосфоритную муку, промышленные отходы некоторых производств, шлаки и т.д.

Органические удобрения, которые мы рассматриваем в рамках настоящей книги, содержат питательные элементы главным образом в виде органических соединений растительного или животного происхождения. Прежде всего, это — навоз, т.е. смесь твердых и жидких выделений сельскохозяйственных животных. Особенно доступны растениям содержащиеся в навозе фосфор и калий, несколько менее доступен азот. Далее, это птичий помет, являющийся концентрированным удобрением. Затем — торф, представляющий собой органические остатки болотных растений и продукты их частичного разложения. Торф также используют для приготовления компостов и органоминеральных удобрений. К зеленым удобрениям относится солома, как правило, в измельченном виде. Промышленные и бытовые отходы применяют в качестве удобрений после необходимой обработки (осушка, брикетирование и пр.) и обеззараживания, или непосредственно, или в составе компостов. Компостами называются темные сыпучие массы — смеси на основе птичьего помета, торфа, осадков сточных вод, промышленных и бытовых отходов с добавлением минеральных удобрений. Разновидностью органических удобрений являются и так называемые органоминеральные удобрения. Это органические вещества в сочетании с неорганическими. Связь между ними может быть механическая, адсорбционная или химическая. Их получают обработкой гуминовых кислот (гумуса), торфа, перегноя, сланцев и пр. аммиаком, фосфорной кислотой, калийными солями. К естественным органоминеральным удобрениям относятся сапропель — донные отложения пресноводных водоемов,

образующиеся из остатков растений и животных и примесей, приносимых водой и ветром.

Органические удобрения системно влияют на плодородие почвы. Они повышают содержание питательных элементов, улучшают водный и воздушный режим почвы, активизируют деятельность полезной микрофлоры, увеличивают урожайность сельскохозяйственных культур. Особенно важны они для выращивания картофеля, кормовых корнеплодов, кукурузы, овощных и технических культур, озимых зерновых. Мировое потребление органических удобрений во второй половине минувшего столетия составляло около 4 миллиардов тонн ежегодно, в том числе в СССР почти 1 миллиард. Более подробно с проблемой органических удобрений читатель может ознакомиться по монографиям [251, 252]. Здесь же подчеркнем, что сера входит в число 15 химических элементов, необходимых для нормального роста растений. Об этом можно прочитать в интересной монографии [253]. В последние годы изучаются способы пополнения запасов серы в почве, причем особенно благоприятное влияние на рост и развитие растений оказывает гранулированная сера [254].

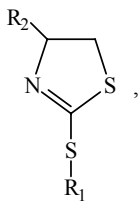
5.2. Органические пестициды

Пестицидами называются химические вещества для борьбы с вредными микробами, растениями и животными в сельском хозяйстве. Это очень широкий термин. По назначению пестицидов их подразделяют на более узкие группы: бактерициды (средства для борьбы с бактериями), инсектициды (для борьбы с насекомыми), гербициды (для борьбы с нежелательными растениями), альгициды (для борьбы с водорослями), фунгициды (для борьбы с грибами), акарициды (для борьбы с клещами), зооциды (для борьбы с вредителями из числа позвоночных) и др. К пестицидам иногда относят более или менее самостоятельные группы репеллентов (средств для отпугивания насекомых), аттрактантов (средств для привлечения вредителей с последующим их уничтожением), десикантов (для высушивания растений) и регуляторов роста растений. К пестицидам предъявляют

ся высокие требования: они должны быть эффективными и селективными, безопасными в обращении, экономичными и пр. Мировое производство пестицидов в настоящее время превышает 2 миллиона тонн ежегодно [255, 256]. Кратко рассмотрим отдельные группы органических (преимущественно сераорганических) пестицидов.

Бактерициды. Выше мы уже рассматривали противомикробные средства. В дополнение укажем на относительно новый обзор Хадсона и сотрудников [257] из Школы биологических и прикладных наук Лондонского университета. За последнее десятилетие мировой объем продаж пестицидов составил 20-30 миллиардов долларов ежегодно, в том числе гербицидов 44-48 %, бактерицидов и инсектицидов 28-29 %, фунгицидов 19-21 %. В обзоре перечислены новые, перспективные и высокоэффективные пестициды высокой избирательности действия, соответствующие высоким современным требованиям безопасности окружающей среды. Особое внимание в обзоре уделено бактерицидам и гербицидам нового поколения.

Запатентовано применение реакции метатезиса олефинов и циклоолефинов (см. монографии [94, 177, 178]) для синтеза новых бактерицидов, в том числе — серосодержащих [258]. В патенте германской фирмы «Байер» [259] в качестве бактерицидных средств для защиты материалов, в том числе сельскохозяйственного назначения, предлагаются тиазины и тиазолы с гетероциклическими и сульфидными фрагментами в молекуле:



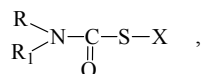
где R_1 — водород, алкил, алкенил, циклоалкил или гетероциклический фрагмент; R_2 — водород, алкоксикарбонил, алкилкарбонил. Такие вещества обладают антимикробным действием и применимы для защиты технических материалов сельскохозяйственного и иного назначения (деревянные постройки, инстру-

менты, картины и другие изделия, краски и окрашенные изделия и т.д.).

Гербициды. Гербицидами называются вещества, предназначенные для уничтожения нежелательных растений, главным образом, для борьбы с сорняками в сельском хозяйстве (так называемая «химическая прополка», особенно хлопка, пшеницы, кукурузы, сои, риса, сахарной свеклы). По химической природе гербициды относятся к самым разным классам органических соединений: кетонам, эфирам, фенолам, нитросоединениям, карбоновым кислотам и др. Имеются среди гербицидов и сераорганические соединения: сульфиды, сульфоны, тиамины, тиокарбаматы, гетероциклические соединения серы.

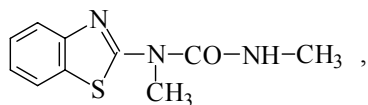
К настоящему времени известно более 200 гербицидов. Мировое производство гербицидов постоянно увеличивается. Например, в США в 1980 году оно превышало 300 тысяч тонн в год. Продажа и использование гербицидов строго регламентированы и требуют специального разрешения соответствующих государственных органов. При этом учитывается не только экономическая эффективность гербицидов, но и их безопасность для людей, животных и окружающей среды [260, 261].

Приведем несколько примеров серосодержащих гербицидов. Прежде всего это традиционные тиокарбаматы общей формулы

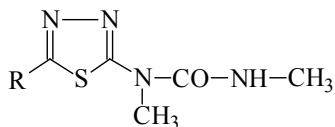


где R и R₁, а также X — одинаковые или разные группы.

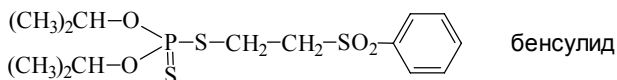
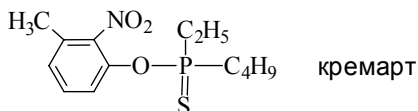
В частности, для обработки посевов риса и кукурузы применяется «эпам» (R=R₁=C₃H₇, X=C₂H₅), для обработки посевов сахарной свеклы пригоден «циклоат» (R=X=C₂H₅, R₁=циклогексил), для обработки зерновых культур используют замещенный бензотиазол «трибунил»



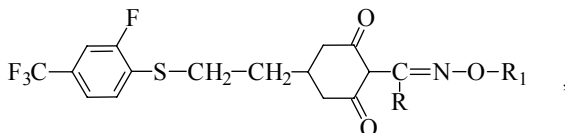
а также высокоэффективные гербициды сплошного действия — производные тиадиазола



где R — трифторметил, третбутил, этилсульфонил и др. Используют и производные тиофосфорной кислоты «кремарт» и «бенсулид» для обработки овощных и бобовых культур

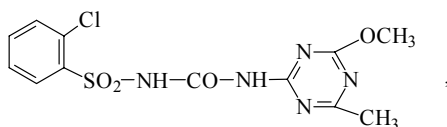


Японская фирма «Сумитомо Кемикал Ко.» запатентовала применение в качестве гербицидов 5-[2-(2-фтор-4-трифторметилфенилтио)этил]циклогексантионов структуры



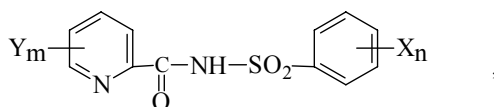
где R — алкил, а R₁ — алкил, галоалкинил, алкинил и другие группы. Необходимая гербицидная защита согласно этому патенту [262] достигается при расходе ингибитора 4 кг на гектар сельскохозяйственных культур, что соответствует очень высокой эффективности.

Новый и очень активный гербицид «хлорсульфурон», содержащий в молекуле триазиновую группировку



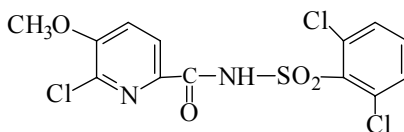
эффективен при обработке зерновых культур. Его дозировка составляет 5-60 г на гектар посевов, т.е. он примерно в 100 раз активнее традиционных ингибиторов. При замене в приведенной выше формуле атом хлора на COOCH_3 -группу получен гербицид «метсульфуронметил», активный даже в дозировке 4-8 г/га.

Новым словом в химии гербицидов являются предложенные и запатентованные японской фирмой «Куреха Кагаку Когё» производные N-(фенилсульфонил)пиколиамида [263] структуры



где X — галоген, алкил, галогеналкил, алкокси, диалкиламино-сульфонил, алкилтио, алкилсульфинил и другие группировки; Y — галоген, алкил, галогеналкил, диалкиламино, нитро и др.; m=0-2; n=0-3.

Типичным представителем этой группы гербицидов является N-(орто-дихлор-фенилсульфонил)-6-хлор-5-метокси-пиколи-намид

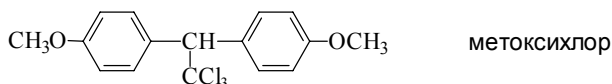
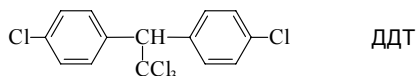


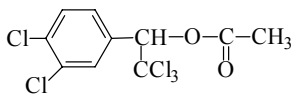
Такие соединения пригодны для применения в качестве очень активных гербицидов нового поколения.

Инсектициды. Инсектицидами называются химические средства для уничтожения насекомых, их яиц и личинок. Широко применяются с целью защиты сельскохозяйственных культур от насекомых-вредителей, для борьбы с бытовыми насекомыми, для защиты продовольственных запасов и т.д. Ассортимент инсектицидов насчитывает около 250 наименований и постоянно пополняется. При этом стремятся к созданию инсектицидов более эффективных и безопасных для людей и окружающей среды. По химической природе инсектициды весьма разнообразны. В основном — это хлорорганические, сераорганические и фос-

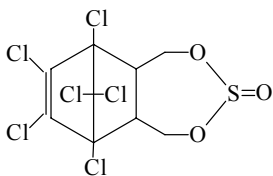
форорганические соединения. Правила производства, продажи, хранения, применения и транспортировки инсектицидов строго регламентированы для обеспечения безопасности людей и окружающей среды [264, 265].

Важнейшим хлорорганическим инсектицидом является дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ), обладающий широким спектром действия против вредителей сельскохозяйственных культур. Он применяется и в медицине для подавления очагов малярии и сыпного тифа. За открытие инсектицида ДДТ швейцарский химик Пауль Мюллер (1899-1965) был в 1948 году удостоен Нобелевской премии. В растениеводстве, животноводстве и в быту находит применение аналог ДДТ — метоксихлор, а для борьбы с мухами и комарами используется плифенат. Важным представителем хлорорганических инсектицидов является гексахлорциклогексан (ГХЦГ, гексахлоран). Высокоактивными инсектицидами этого типа являются и хлорциклодиены, получаемые диеновым синтезом на основе гексахлорциклопентадиена. Серосодержащий инсектицид этой группы эндосульфат применяют для обработки ягодных культур и хлопчатника, а также цветущих культур (он малотоксичен для пчел). Для борьбы с насекомыми, обитающими в почве, путем протравливания семян кукурузы и сахарной свеклы применяют гептахлор. Против колорадского жука и свекловичного долгоносика хорошо действует дигидрогептахлор (дилор). Многие ранее применявшиеся хлорорганические инсектициды (альдрин, дильдрин, телодрин, эндрин и др.) теперь почти не используются из-за слишком высокой токсичности. В целом наблюдается тенденция к сокращению потребления хлорорганических инсектицидов. Ниже показаны структуры наиболее употребительных инсектицидов, содержащих хлор, не утративших значения до настоящего времени.

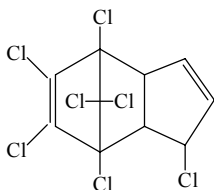




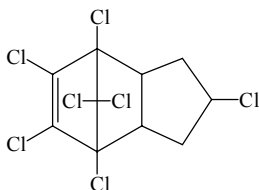
плифенат



эндосульфат

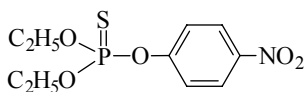


гептахлор

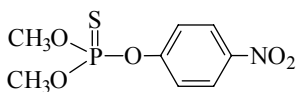


дигидрогептахлор

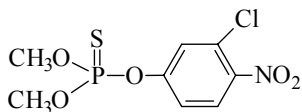
Одна из наиболее важных групп современных инсектицидов — фосфорорганические инсектициды, включая и серосодержащие. Их характеризует высокая активность, небольшой расход, широкий спектр действия, довольно быстрое разложение в окружающей среде с образованием нетоксичных продуктов. Это — эфиры, тиоэфиры, эфиромиды фосфорной, тиофосфорной, дитиофосфорной и фосфонофой кислот. К этой группе относится, прежде всего, паратион (тиофос). Тиофос — инсектицид контактного, кишечного и фумигантного действия. Он очень эффективен против насекомых и клещей, но очень токсичен для людей (в СССР был запрещен). Другой инсектицид, метилпаратион (метафос), применяется в больших масштабах. Широко используются и родственные по строению, но значительно менее токсичные соединения: хлортион, фенитротрион, цианофос, фентион, бромфос, фенхлорфос. Все они применяются для защиты различных сельскохозяйственных культур, а некоторые и для борьбы с паразитами животных и бытовыми насекомыми. Строение перечисленных выше соединений показано ниже.



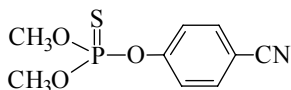
тиофос



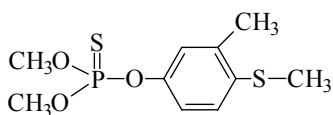
метафос



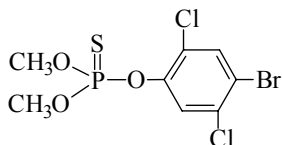
хлортион



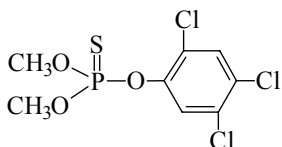
цианофос



фентион



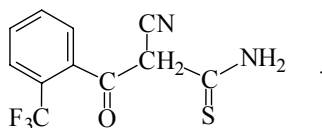
бромфос



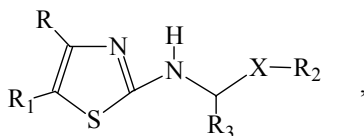
фенхлорфос

Большая группа тиофосфатных инсектицидов содержит в молекулах различные гетероциклические радикалы, которые мы не приводим. Не перечисляются и многочисленные тиолфосфаты — ценные инсектициды системного действия, используемые для борьбы с сосущими насекомыми и клещами. Нет возможности в рамках этой книги перечислить инсектициды, относящиеся к группам фосфатов, дитиофосфатов, амидофосфатов и фосфонатов. Все они имеют интересные и важные применения. Опускаем мы и инсектициды из группы карбаматов. Они полезны для борьбы с мухами, комарами, тараканами, пригодны для уничтожения тлей, глистов, моллюсков и пр.

Как уже отмечалось инсектициды — это динамично развивающаяся область науки и техники. В качестве иллюстрации приведем три примера. Японская фирма «Ниппон Сода Компани Лимитед» запатентовала в ЕПВ применение замещенных циано-тиоацетамидов в качестве эффективных инсектицидов [266]. Типичным представителем соединений этого типа является орто-трифторметилбензоил-циано-тиоацетамид структуры

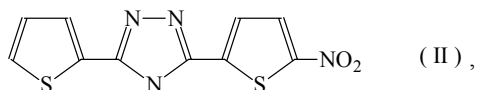
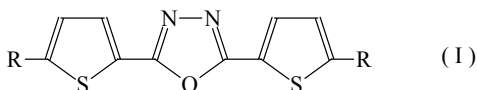


Эта же фирма патентует в США инсектицидные производные 2-аминотиазола [267] строения



где R — циано или фторалкил; R₁ — водород, галоген, циано; R₂ — алкил, арил, фенилалкил, циклоалкил; R₃ — замещенный арил с такими заместителями, как галоген, циано, алкил, алкокси и другие группы; X — кислород или цепочка (S)_n, в которой n=0-2. Такие соединения одновременно являются и акарицидами. Разработаны методы их синтеза, приведены соответствующие примеры.

Наконец, можно сослаться на сообщение Института пестицидов и фармацевтических препаратов при Восточно-Китайском университете в Шанхае [268]. Авторы синтезировали новые сераорганические соединения, строение которых соответствует формулам (I) и (II):



в которых R — атомы водорода, брома или йода, а также метильная группа. Такие соединения проявляют инсектицидную активность при УФ-облучении, что важно для некоторых специальных областей применения. Авторами решена проблема синтеза таких соединений, в частности задача присоединения тиофеновых фрагментов (замещенных или незамещенных) к оксадиазольным или тиадиазольным центральным фрагментам.

Фунгициды. Фунгицидами называются химические вещества, уничтожающие вредоносные грибы. Фунгициды используются с целью защиты сельскохозяйственных культур от болезней. Их применяют путем опрыскивания или опыления растений, обработки почвы, а также путем «протравливания» семян. Каждый фунгицид индивидуален по характеру действия против разных видов грибов и не является универсальным.

Фунгициды, применяемые для защиты растений, подразделяются на контактные и системные. Первые применяются преимущественно для профилактики, так как они действуют на поверхности растений или семян, убивая или предотвращая развитие спор вредоносных грибов. Фунгициды системного действия проникают внутрь растения, передвигаются по его сосудистой системе. Это позволяет не только предотвращать болезни, но и излечивать растения.

Издавна известным неорганическим фунгицидом является элементная сера. В тонкоизмельченном или гранулированном виде серу используют для борьбы с мучнистой росой и другими грибами на многих культурах. Кроме серы, используют полисульфиды бария и кальция, из которых сера постепенно выделяется при окислении на воздухе. Газообразным фунгицидом для обработки теплиц и складов является сернистый газ SO_2 . И конечно, фунгицидами являются многие органические соединения серы. В таблице 13 приведены некоторые из них.

Мировой рынок фунгицидов в 1992 г. достиг 4,9 миллиарда долларов, что составляет примерно пятую часть от продаж всех пестицидов. Ассортимент фунгицидов в настоящее время насчитывает около 200 наименований и продолжает расширяться. На фунгициды распространяются все ограничения по производ-

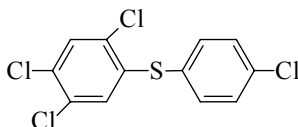
ству, продаже, применению и транспортировке, которые действуют в отношении пестицидов.

Акарициды. Акарициды — это вещества, убивающие клещей. Многие клещи являются вредителями хлопчатника, овощных, плодовых, зерновых и других сельскохозяйственных культур. Одним из старейших акарицидов, не утратившим своего значения, является сера. С середины минувшего столетия разработаны и внедрены в практику высокоэффективные акарициды из различных классов органических соединений. Иногда одни и те же вещества проявляют одновременно свойства акарицидов и инсектицидов (инсектоакарициды), акарицидов и фунгицидов (акарофунгициды) и т.д. Клещи заметно различаются по своим биологическим особенностям, и это учитывают при выборе акарицида. Акарициды необходимы также для борьбы с клещами-паразитами животных, которые, к тому же, являются переносчиками возбудителей ряда заболеваний людей и животных. Очень важна борьба и с амбарными клещами, поражающими продовольственные запасы.

Ассортимент акарицидов достаточно широк. Старейшие акарициды, не утратившие своего значения, — минеральные масла и 4,6-динитро-орто-крезол, а также сера. Известны акарициды из классов фосфорорганических соединений, N-метилкарбаматов, амидинов, алкилгалогенидов, оловоорганических и сераорганических соединений, азасоединений и др.

Сера применяется в молотом или коллоидном виде, причем не только в качестве акарицида, но и фунгицида.

Акарицид 2,4,4',5-тетрахлордифенилсульфид (тетрасул)

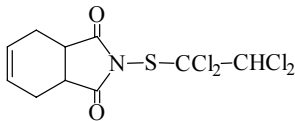
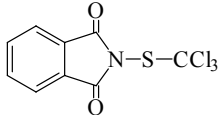
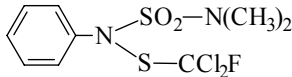
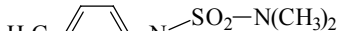


применяется в форме смачивающегося порошка под названием «анимерт».

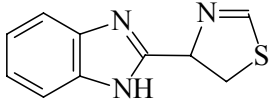
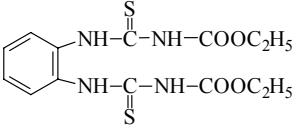
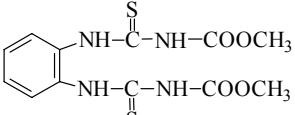
Таблица 13. Некоторые сераорганические фунгициды [269]

№№	Название	Структурная формула	Применение
1	2	3	4
Соли и производные дитиокарбаминовых кислот			
1	Тетраметилтиурам-дисульфид (тиурам, ТМТД)	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}-\text{N} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{S} \quad \quad \quad \text{S} \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	Используется в смеси для протравливания семян, обработки почвы и растений.
2	Дитиокарбаматы металлов (цинка, железа)	$ \left(\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{C}-\text{S}- \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right)_x \text{M} $ <p>где М – Zn, Fe и др.;</p> <p>х – степень окисления металла.</p>	То же. Из-за канцерогенности их использование запрещено.
3	Этилен-бис-дитиокарбамат цинка (этиб)	$ \left(\begin{array}{c} \text{S}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}-\text{S} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{S} \quad \quad \quad \text{S} \end{array} \right) \text{Zn} $	То же для картофеля и других культур.

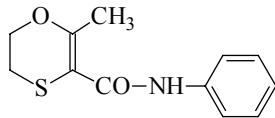
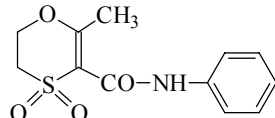
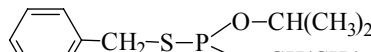
Продолжение таблицы 13

1	2	3	4
5	Каптафол		Против парши яблонь и серой гнили земляники, тофтороза картофеля и ... Применение ограничено из-за канцерогенности.
6	Фолпет		
Анилины (замещенные)			
7	Дихлофлуанид		Против серой гнили иых деревьев.
8	Толилфлуанид		

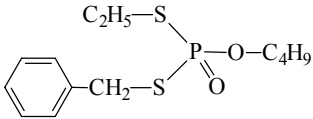
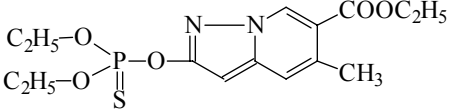
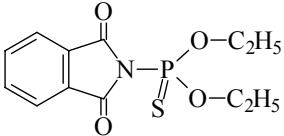
Продолжение таблицы 13

1	2	3	4
Производные бензимидазола			
10	Тиабендазол		Для обработки картофеля и свеклы при хранении.
Производные тиомочевины			
11	Тиофанат		То же
12	Тиофанат-метил		То же

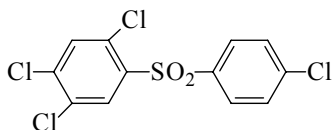
Продолжение таблицы 13

1	2	3	4
Замещенные оксатиины			
14	Карбоксин		Для борьбы с грибами, вызывающими ржавчину зер (обычно применяются протравливания семян).
15	Оксикарбоксин		
Эфиры и амиды тиофосфорных кислот			
16	Китацин		Против заболеваний мучнистой росы и ржа растений.

Окончание таблицы 13

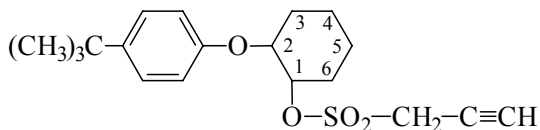
1	2	3	4
18	Конен		Против заболеваний мучнистой росы и ржа растений.
19	Пиразофос		
20	Диталимфос		

Акарицид 2,4,4',5-тетрахлордифенилсульфон (тетрадифон)



также применяется в виде смачивающего порошка («тедион»).

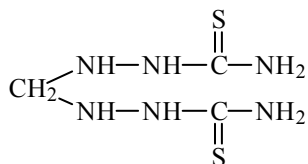
Акарицид [2-(пара-трет-бутилфенокси)-циклогексил]-пропаргилсульфит (пропаргит)



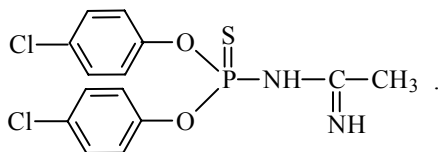
используется как в виде порошка, так и в виде концентрированной эмульсии («омайт»). Нормы расхода 0,4–2,2 кг/га.

Зооциды. Зооцидами называются химические средства уничтожения вредителей из класса позвоночных животных — грызунов (родентициды и, в частности, крыс — ратициды), птиц (авициды) и рыб (ихтиоциды).

Родентициды применяются преимущественно в виде отравленных пищевых приманок или питья. Родентициды бывают острого и хронического действия. Первые представляют собой некоторые неорганические соли (сульфат таллия, карбонат бария), соединения мышьяка, фосфид цинка и пр. Ограниченно применяют соли и амиды фторуксусных кислот. Для борьбы с крысами хорошие результаты дает органическое соединение серы — альфа-нафтилтиомочевина (крысид), для борьбы с мышами — гетероциклические азотсодержащие соединения, для борьбы с сусликами и полевками — 1,3-дифтор-2-пропанол (глифтор). Из числа относительно новых средств можно упомянуть, например, производное тиомочевины (каянекс)



или производное тиофосфорной кислоты (гофацид)



Для обработки складов, трюмов, вагонов, нор используют, главным образом, так называемые «фумиганты». Это средства, применяемые в газообразном или парообразном состоянии, а также выделяющие газообразное действующее вещество во время применения. Для фумигации зерна применяется фосфин PH_3 , выделяющийся из фосфида алюминия при его гидролизе влагой воздуха. Кроме того, используют метилбромид, хлорпикрин, металлilhлорид, дихлорэтан, сернистый газ, окись этилена и др. Для обработки citrusовых деревьев и чайных кустов иногда используют HCN , для обработки мехов применяют метилформиат. Для обеззараживания почвы, обычно с помощью специальных машин (фумигаторов) применяют хлорпикрин, дихлорпропен, сероуглерод, дибромэтан и др. Все фумиганты токсичны и опасны в условиях применения, поэтому применение многих из них строго регламентировано и ограничено. В качестве фумигантов часто используют выхлопные газы автомашин и аммиачную воду.

Родентициды хронического действия более эффективны и, к тому же, менее опасны для людей. Они действуют как антагонисты витамина K_1 , т.е. ингибируют синтез протромбина, в результате чего нарушается свертывание крови животных. Поэтому такие родентициды называют ещё антикоагулянтами. К антикоагулянтам относятся вещества различных классов, и они здесь не рассматриваются.

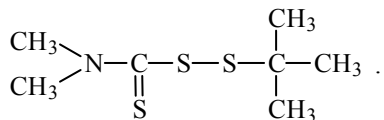
Авициды применяются для борьбы с птицами, выклеывающими семена на полях, а также создающими опасные ситуации на аэродромах и автострадах. Их применяют преимущественно в виде пищевых приманок. В качестве авицидов используют, главным образом, фосфорорганические соединения, а также те, которые уже были рассмотрены в разделе об инсектицидах.

Ихтиоциды используют для уничтожения сорной рыбы. Эффективнее всего природное вещество — ротенон. Иногда применяют некоторые антибиотики, например, антимицин. Ядовиты для рыб и многие хлорорганические пестициды, но их применение ограничено.

Все зооциды — ядовиты. Их производство, хранение, транспортировка и применение разрешается соответствующими государственными органами, при строгом соблюдении установленных правил безопасности.

Репелленты. Репеллентами называют химические вещества, отпугивающие вредных животных. Они могут работать по разным механизмам. Одни репелленты маскируют запахи, привлекающие животных. Другие раздражают органы обоняния, осязания и дыхания. Имеются репелленты, отпугивающие от пищи (антифиданты) или вызывающие отравления. Наиболее важны репелленты против кровососущих насекомых: комаров, слепней, мошек и пр. К ним относят диметилфталат, а также многие другие органические соединения, рассмотренные в обзоре [271]. Репелленты для отпугивания насекомых в виде лосьонов, кремов и аэрозольных препаратов наносят на открытые части тела, на одежду и т.д. Такие репелленты быстро (в течение нескольких часов) испаряются, поэтому они не пригодны для защиты растений и животных. Последних защищают от гнуса, опрыскивая всё тело более стойкими к испарению репеллентами. В качестве репеллентов против птиц используют многие инсектициды и фунгициды, рассмотренные выше.

Для отпугивания тараканов и муравьев можно применять, например, сераорганический репеллент 2-октилтиоэтанол $C_8H_{17}-S-CH_2CH_2OH$. Для отпугивания крыс и мышей пригоден уже упоминавшийся ТМТД, а также нафталин и парадихлорбензол. Для пропитки одежды от клещей — бензилбензоат и N-бутилацетанилид. Для защиты оболочек кабелей от крыс применяют трибутилоловохлорид или трет-бутилсульфенил-N,N-диметилдитиокарбамат

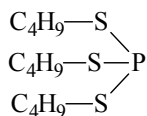


Для предохранения растений от отравы зайцами, оленями и другой дичью в садоводстве, в лесном деле, на виноградниках применяют пасты для обмазки стволов деревьев, содержащие ТМТД, канифоль, аммонийные мыла, дициклопентадиен (дурнопахнущее вещество) и другие.

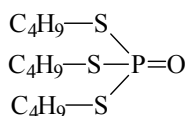
5.3. Дефолианты, десиканты и регуляторы роста растений

Дефолианты относятся к пестицидам. Они предназначены для ускорения опадения листьев у растений. Дефолианты используются для предуборочной обработки хлопка, с целью облегчения машинной уборки. Для этого производят авиаопрыскивание водными растворами или дисперсиями дефолианта. Кроме того, дефолианты применяются для обработки виноградной лозы, томатов, а также для приготовления плодовых саженцев к зиме. Применение дефолиантов строго регламентировано во избежание вреда окружающей среде [272, 273].

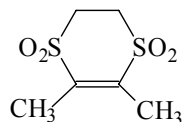
Среди довольно небольшого ассортимента дефолиантов — органические соединения серы, такие как три(бутилтио)фосфит («фолекс»), три(бутилтио)фосфат («бутифос») и 2,3-диметил-5,6-дигидро-1, 1, 4, 4-тетраоксо-1, 4-дитиин («диметипин» или «харвейд»):



фолекс



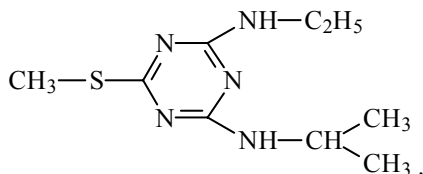
бутифос



диметипин

Десиканты — родственные дефолиантам средства, с той особенностью, что они в большей степени предназначены не только для ускорения опадения листьев, но и для высушивания всей надземной части растения. Как и дефолианты, десиканты относятся к пестицидам. Десиканты применяются в предуборочный период для высушивания ботвы картофеля, для ускорения созревания и облегчения уборки хлопка, подсолнечник, ка-

пусты, свеклы, клевера и других сельскохозяйственных культур. В качестве десикантов могут быть использованы быстродействующие гербициды контактного действия, например водный хлорат кальция, хлорат магния, изотиоцианат натрия и некоторые органические соединения — производные ароматических, азот- и фосфорорганических соединений. Интересным примером десиканта является органический сульфид «аметрин»



Этот десикант, в зависимости от сельскохозяйственной культуры, дозировки и сроков уборки, может служить также гербицидом и дефолиантом.

Порядок работы с десикантами строго регламентирован во избежание опасного загрязнения окружающей среды. На десиканты распространяются все правила и ограничения, действующие в отношении пестицидов.

Регуляторы роста растений — это природные и синтетические органические вещества, обладающие способностью ускорять или замедлять рост растений, не приводя при этом к их гибели.

В самих растениях образуются так называемые «фитогормоны» — природные регуляторы роста, необходимые для нормальной жизнедеятельности растения. Фитогормоны представляют собой органические вещества, как правило, сложной структуры. Наряду с фитогормонами, в растениях образуются флавоноиды, аминокислоты, липиды, алкалоиды, терпеноиды и другие так называемые вторичные ростовые вещества. Многие регуляторы роста растений и фитогормоны образуются в процессе жизнедеятельности бактерий и грибов. Это используется для получения их в промышленном масштабе. В частности, некоторые фитогормоны получают методом биотехнологического синтеза.

Наиболее важное практическое значение имеют синтетические регуляторы роста растений. Некоторые из них приведены в таблице 14. Среди них органические соединения самой разной природы: карбоновые кислоты ароматического ряда, аммониевые соли, гетероциклические соединения и т.д. Трудно в данном случае установить связь между свойствами и структурой — всё это является лишь результатом многолетнего эмпирического поиска. Но и такое в науке допустимо, лишь бы приносило пользу. Теоретические обобщения в таких случаях являются делом будущего.

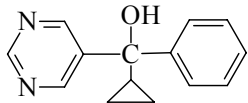

Особой группой регуляторов роста растений являются так называемые «ретарданты». Эти вещества замедляют рост растений в высоту, но при этом укрепляют стебли. Это особенно важно для предотвращения полегания зерновых в условиях переувлажнения.

Перспективно применение регуляторов роста растений для повышения устойчивости растений к засухе, заморозкам в районах рискованного земледелия. Здесь ретарданты весьма полезны.

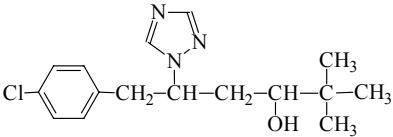
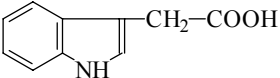
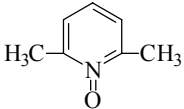
Регуляторы роста растений применяются в виде растворов и дисперсий путём опрыскивания растений, обработки семян, клубней, плодов, черенков и т.д. При повышенных дозах регуляторы роста растений могут действовать как уже рассмотренные выше гербициды, дефолианты, десиканты. Мировой рынок регуляторов роста растений уже превысил по объёму продаж один миллион долларов, и они составляют примерно 5 % от общего рынка пестицидов [274-276].

В области регуляторов роста растений имеет место динамичный научно-технический прогресс. Из многих примеров приведем лишь несколько. Германская фирма БАСФ запатентовала интересный и простой способ улучшения роста растений путем применения смеси элементной серы с комплексообразователем [277]. В качестве комплексообразователей могут использоваться лигнин-сульфат, нафталинсульфокислота и другие. Рабочие композиции содержат по массе 20-96 % серы и 4-80 % комплексообразователя.

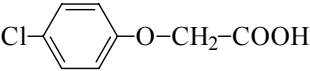
Таблица 14. Некоторые синтетические регуляторы роста растений [274–276]

№№	Название	Структурная формула	Применение
1	2	3	4
1	Хлорхолинхлорид	$\left[\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \right]^+ \text{Cl}^-$	Ретардант для обработки пшеницы.
2	Мепикватхлорид	$\left[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]^+ \text{Cl}^-$	Ретардант для посевов хлопчат. зерновых.
3	Анцимидол		Ретардант для обработки цвет. вышения качества плодов и пр.
	Даминозид		

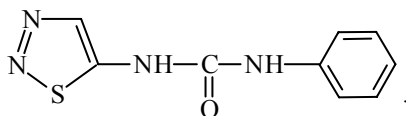
Продолжение таблицы 14

1	2	3	4
6	Паклобутразол		Ретардант для предотвращения гаяния риса.
7	3-Индолилуксусная кислота		Стимулятор роста для обработки растений.
8	N-Оксид 2,6-диметилпиридина		Для обработки томатов.
	Диметилсульфоксид		Для обработки сахарной свеклы

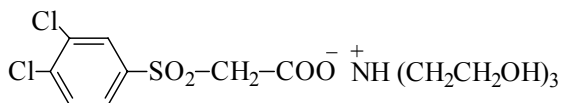
Окончание таблицы 14

1	2	3	4
11	4-Хлорфенокси- уксусная кислота		Для предотвращения предуборочного опадения плодов.
12	Глиоксим	$\text{HO}-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$	Для облегчения отрыва плодов при уборке.
13	Тиомочевина	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{S}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$	Для ускорения прорастания семян.

В нашей стране также ведутся исследования и разработки по новым регуляторам роста растений. Например, в Мордовском государственном университете им. Н.П. Огарёва изобретено средство для повышения холодоустойчивости растений, что очень важно для северных районов страны. Средство [278] представляет собой N-фенил-N'-(1,2,3-тиадиазол-5-ил)-мочевину («тиадиазурон»)



В Ярославском государственном техническом университете синтезирована и запатентована [279] в качестве стимулятора корнеобразования трис-(2-оксиэтил) аммониевая соль 3, 4-дихлор-фенилсульфонилюксусной кислоты



Испытания этого соединения на зеленых черенках розы чайно-гибридной в осенне-зимний период показали, что новый стимулятор в несколько раз эффективнее по сравнению с традиционно применяемой калиевой солью янтарной кислоты.

Глава 6

ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ

6.1. Органические растворители

Растворители широко применяются в технике и в быту. Они делятся на неорганические и органические. Важнейшим неорганическим растворителем является вода. Другой пример практически важного неорганического растворителя — жидкий аммиак. Органические растворители принадлежат к разным классам органических соединений. Среди них — углеводороды, спирты, эфиры, кетоны, галогено- и нитропроизводные, органические кислоты и их амиды, нитрилы и т.д. Важными растворителями являются и многие серосодержащие соединения: неорганические (жидкий SO_2 , сероуглерод и др.) и органические (диметилсульфоксид, сульфоны и др.) [280-283].

В таблице 15 показаны некоторые органические растворители. Кроме деления на неорганические и органические, существует деление и по многим другим характеристикам растворителей. Например, растворители классифицируют по физическим свойствам. Растворители с температурой кипения ниже $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ при атмосферном давлении относят к низкикипящим, с температурой кипения выше $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ — к высококипящим. Растворители бывают легколетучие, среднелетучие и труднолетучие; маловязкие, средневязкие и высоковязкие; полярные и неполярные. По структуре и химической природе растворители подразделяются на протонные и апротонные, на кислотные, основные и нейтральные. Растворители также подразделяют в зависимости от их пожаро-взрывоопасности, токсичности, коррозионной агрессивности и т.д.

Растворители применяются для технологических целей и в качестве среды для проведения химических процессов. Технологические возможности растворителей используются в промышленности пластмасс и синтетического каучука, в лакокрасочной, фармацевтической, текстильной, парфюмерно-косметической, медицинской промышленности, в сельском хо-

зайстве и т.д. В лакокрасочной промышленности растворители используются в составе лакокрасочных материалов для растворения пленкообразователей. В текстильной промышленности с помощью растворителей осуществляют крашение и химическую чистку одежды. Еще одна сфера применения растворителей — обезжиривание металлов и сплавов в металлургии, машиностроении и пр.

Велика роль растворителей как среды для осуществления химических реакций. Растворители гомогенизируют реакционную среду, направленно влияют на кинетические параметры — порядок и скорость реакции. Они могут влиять и на химическое равновесие. Например, равновесие диссоциации кислот во многом определяется основностью (кислотностью) жидкой реакционной среды, диэлектрической проницаемостью и сольватирующей способностью растворителя.

В лабораторной практике растворители применяются с целью осуществления экстракции, перекристаллизации и других операций. В аналитической химии растворители применяются для титрования. В спектроскопии они необходимы для растворения анализируемых проб. Пригодность растворителя для практического применения определяется комплексом его свойств: физико-химическими свойствами, растворяющей способностью, устойчивостью к освещению, воздействию влаги и атмосферного кислорода, примесей, пожаро-взрывоопасными свойствами, токсичностью, доступностью и стоимостью.

Серьезной проблемой является регенерация растворителей. Наиболее целесообразно возвращение растворителя на повторное использование. Для этого существует ряд специальных методов.

6.2. Технические жидкости

Техническими жидкостями называются жидкости с достаточно низкой вязкостью и комплексом свойств, позволяющим использовать их в качестве рабочей среды в работающих машинах и механизмах. Выделяют различные виды технических жидкостей по их практическому назначению: амортизационные,

Таблица 15. Некоторые органические растворители

Раствори- тель	T _{кип.} , °C	T _{пл.} , °C	d ₄ ²⁰ , г/см ³	n _D ²⁰	Основной способ получения	Применение	Примечание
1	2	3	4	5	6	7	8
Амилацетат	149,2	- 70,8	0,8733		Этерификация н-амилового спирта уксусной кислотой.	Растворитель в органиче- ском синтезе.	
Изоамил- ацетат	142,0	- 78,5	0,8719	1,4053	Этерификация изо- амилового спирта уксусной кислотой в присутствии конц. H ₂ SO ₄ .	Растворитель в лакокрас- очной и кожевенной промышленности, в про- изводстве кино-, фотома- териалов, «грушевая эс- сенция» в парфюмерии.	Концент- ные взрывае- (КПВ) 3-
Изопропи- ловый спирт	82,4	- 89,5	0,7855	1,3776	Гидратация пропи- лена.	Растворитель в лакокрас- очной, парфюмерной и фармацевтической про- мышленности; экстрагент масел и смол; антифриз; сырье для производства ацетона, эфиров и др.	В два ра- сичнее э- В любы- ношения шивается дой и ор- скими

Ацетонитрил	81,6	- 43,8	0,7857	1,3441	Аммонолиз уксусной кислоты при 300-450 °С на Al_2O_3 , SiO_2 .	Экстрагент для выделения бутадиена из углеводородных C_4 -смесей, жирных кислот из растительных масел; растворитель для масел, лаков, жиров, эфиров целлюлозы, многих полимеров. Агент для азеотропной и экстрактивной ректификации.	КПВ 4,1- Токсичен сшивается дой и м органиче раствори
Бензол	80,1	5,53	0,8790	1,5011	Риформинг нефтяной фракции (62-85 °С) при 470-550 °С и другие способы.	Растворитель и экстрагент в лакокрасочной промышленности. Производство ПАВ. Производство стирола, циклогексана, кумола, фенола, анилина, малеинового ангидрида. Высокооктановый компонент моторного топлива.	КПВ 1,5- Токсичен возится реваемы нодорож цистерна
Бензилацетат	215,0	- 51,5	1,0450	1,5010	Из бензилового спирта и уксусной кислоты, либо из хлорто-	Растворитель для лаков. Душистое вещество, фиксатор запаха и раствори-	Не раство в воде.

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6	7	
Бензины-растворители	50-200		0,68-0,79		Перегонка нефти.	Растворители в производстве резиновых клеев, масляных красок, пленок. Реагенты для химической чистки тканей, для удаления загрязнений с различных изделий. Экстрагенты для извлечения масел из семян подсолнечника и их очистки.	
н-Бутиловый спирт (1-бутанол)	117,4	- 90,2	0,8099	1,3993	Оксосинтез из пропилена в присутствии карбониллов кобальта при 120-160 °С и 20-35 МПа.	Растворитель в лакокрасочной промышленности. Сырье для производства пластификаторов, бутилацетата, бутилакрилата и гликолевых эфиров.	КПВ % об. Раств. мостн при 2 7,9 %

трет-Бутиловый спирт (триметилкарбинол, ТМК)	82,5	25,5	0,7887	1,3954	Сернокислотная или прямая (на сульфокатионитах) гидратация изобутилена из C ₄ -фракций (см. выше).	Полупродукт в производстве изобутилена высокой чистоты (в производстве бутилкаучука). Алкилирующий агент. Сырье для химической промышленности. Растворитель.	КПВ % об. Неогреченно шива водой
изо-Бутиловый спирт (2-метил-1-пропанол)	108,1	- 108	0,8027	1,3970	Оксосинтез. Перегонка сивушных масел.	Растворитель в лакокрасочной промышленности. Для получения пластификаторов (фталатов), изобутилацетата, присадок к смазочным маслам, пестицидов, лекарственных средств.	КПВ % об. Растворимость при 29 °C
Бутилцеллозольв	170,2	- 70	0,9022	1,4198	Взаимодействие окиси этилена с н-бутанолом при 150-200 °C и 2-4 МПа в присутствии катализаторов.	Растворитель нитратов и ацетатов целлюлозы, смол, поливинилацетата и др.	Растворимость в воде, г/100 г при 20 °C

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6	7	8
н-Гексан	68,74	- 95,32	0,6594	1,3749	Содержится в бензиновых фракциях нефтей и газовых конденсатов. Может быть выделен чёткой ректификацией или адсорбцией на цеолитах, но обычно используется вместе с изогексанами (4 изомера).	Растворитель и жидкость в низкотемпературных термометрах.	В воде практически не растворяется (0,014 % при 25 °С).
н-Гептан	98,43	- 90,61	0,6838	1,3876	Может быть выделен чёткой ректификацией или адсорбцией на цеолитах из бензиновых фракций нефтеперегонки.	Растворитель.	Растворим в воде 0,05 масс. при 20 °С.
Диглим (диметило-	162	- 68	0,9451	1,4097	Взаимодействие метанола, β, β'-дихлор-	Инертный, высококипящий полярный рас-	Хорошо растворяется в

					методом (на основе реакции эпоксидирования).	ров и кондитерских изделий, мыла и клеев, смазок, антифризов, эмульгаторов. Мягчитель для производства бумаги, кожи, тканей, глифталевых смол. Сырье для производства нитроглицерина.	этанолом, нолем, ном. Не ряется в хлорофор углеводов
Диметил-сульфоксид (ДМСО)	189	18,45	1,0960	1,4745	Окисление диметил-сульфида кислородом воздуха и другие способы получения (исходный диметилсульфид получают взаимодействием метилхлорида с сульфидом калия).	Широко применяется как растворитель (для ацетилена, SO ₂ , полимеров и т.д.). Компонент косметических и лекарственных средств. В смесях с водой — антифризы и гидравлические жидкости.	Малотоксичен. Растворим в воде, эфире, ацетоне, бензоле, спирте.
N, N- Ди-	153	- 61	0,9445	1,4304	Конденсация муравь-	Полярный апротонный	Смешива-

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6	7	8
1, 4-Диоксан	101,3	11,3	1,0356	1,4224	Конденсация этиленгликоля (с H_2SO_4), димеризация окиси этилена и др.	Растворитель для жиров, восков, масел, красителей, целлюлозы. Текстильно-вспомогательное вещество.	КПВ 1,9 об. Смешива водой и шинством нических творител
Дифенил-оксид	259,3	28	1,0748	1,5795	Взаимодействие хлорбензола с фенолятом натрия.	Высокотемпературный органический теплоноситель (ВОТ). Душистое вещество (с запахом герани) для мыла и моющих средств.	В воде п растворя Раствори бензоле, и др.
Дифенил-метан	262	27	1,0060	1,5768	Взаимодействие бензола с метиленхлоридом (на катализаторах) или с формальде-	Растворитель в лакокрасочной промышленности, отдушка для мыла (запах герани).	В воде творим, рим в эфире.

Диэтанол- мин	271	28	1,0966	1,4776	Жидкофазный аммонолиз окиси этилена при 90-130 °С и 7-10 МПа. Образуется наряду с моно- и триэтанолaminaми.	Этанолamines применяются в качестве растворителей-адсорбентов CO ₂ , H ₂ S, SO ₂ и других «кислых» газов. Сырье в производствах эмульгаторов, моющих и чистящих средств, шампуней, пластификаторов и др.	Неограниченно смешивается с водой; растворим в спирте, бензоле, хлороформе, плохо – в воде.
Диэтиленг- ликоль	245,8	- 7,8	1,1161	1,4474	Оксиэтилирование этиленгликоля в присутствии щелочи при 160-180 °С, 1,1-2,0 МПа и мольном соотношении этиленоксид : этиленгликоль, равном 1 : 2.	Растворитель-экстрагент в нефтепереработке; растворитель нитратов целлюлозы и полиэфирных смол; компонент антифризов и технических жидкостей; пластификатор; сырье в производстве полиуретанов, эпоксидных смол, лаков.	Смешивается с водой, не смешивается со спиртами, тоном, формообразователем, нитроэфиром, лом, ССН, сичен.

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6	7	8
Изооктан (2,2,4- триметил- пентан)	99,24	-107,38	0,6919	1,3914	Димеризация изобу- тилена с последую- щим гидрированием. Алкилирование изо- бутана изобутиленом в присутствии H ₂ SO ₄ , HF и др. кислотных катализаторов	Компонент авиацион- ных бензинов. Эталон для определения окта- нового числа топлив (октановое число для изооктана принято за 100).	Почти не творятся плохо ра- ется в спирте и не, не ченно см- ется с уг- родами. 0,95-6 % Нетоксич
Ксилолы (диметил- бензолы)						Растворители лаков, красок, мастик. Высо- кооктановая добавка к моторным топливам.	Почти не творятся де, смеш- с этанолом, ром, без хлорофор
орто-изомер	144,4	- 25	0,8802	1,5054	Чёткая ректификация.		
мета-изомер	139,1	- 48	0,8642	1,4972	Экстракция смесью HF + BF ₃ .		
пара-изомер	138,3	13	0,8611	1,4958	Адсорбция на цеолитах		

					вое производство около 15 млн. т/год).	ется в качестве высокооктановой добавки к бензину.	
Метилацетат	57	- 98	0,9330	1,3619	Этерификация уксусной кислоты метанолом в присутствии H_2SO_4 (или $FeCl_3$, $AlCl_3$)	Растворитель в производствах лакокрасочных материалов, клеев, эфиров целлюлозы, поливинилацетата, полиметилметакрилата, эфиров, синтетических смол. Ароматизатор для пищевых продуктов (запах фруктов).	Растворим в воде 31,9 при 20 °C. Хорошо растворяется в большинстве органических растворителей любых жидкостей.
Метиленхлорид	40,1	- 96,7	1,3360	1,4244	Получается (совместно с хлороформом) хлорированием метана в паровой фазе при 510-520 °C и соотношении метан : хлор, равном 5 : 1.	Растворитель для снятия красок, обезжиривания металлических поверхностей, обработки фото- и киноплёнки. Хладагент и пропеллент в аэрозолях.	Плохо растворим в воде, хорошо растворим в органических растворителях.
Метилэтанол	116	85	0,8000	1,3962	Димеризация этанола	Растворитель	Плохо

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6	7	8
N-Метил-2-пирролидон	202	- 24	1,0328	1,4684	Взаимодействие γ -бутиролакрона с метиламином при 200-250 °С и 4-20 МПа в присутствии катализатора (Al_2O_3 , цеолиты).	Растворитель нефтяных углеводородов, синтетических смол и многих органических веществ. Осветитель нефтяных смазочных масел, вазелина, парафина. Диспергатор для лакокрасочной промышленности. Экстрагент экстрактивной дистилляции в производстве мономеров для СК.	Легко растворим в спиртах, не боится силиколовых токсичен вызывает коррозию метал
Целлозольвы — моноалкиловые эфиры этиленгликоля:					Взаимодействие окиси этилена с соответствующими спиртами при 150-200 °С и 2-4 МПа в присутст-	Растворители нитратов и ацетатов целлюлозы, природных и синтетических смол, полимеров. Реагенты для отделки и	Растворим в спиртах, гих органических растворителях.

Метилэтил- кетон (МЭК)	79,6	- 86,3	0,8054	1,3788	Дегидрирование втор- бутилового спирта.	Растворитель для лако- красочных материалов, клеев, типографских красок, для депарафини- зации масел. Полупро- дукт органического синтеза.	Раствори воде 20 масс. при Смешива многими ническим творител
Нитрометан	100,8	- 28,55	1,1371	1,3817	Деструктивное нитро- вание низших алканов (например, пропана) 50-70 %-ной HNO_3 при 400-700 °С в реак- торе проточного типа при времени контакта около 2 с.	Растворитель для эфиро- целлюлозных лаков и смол. Экстрагент арома- тических углеводородов из их смесей с парафи- нами. Однокомпонент- ное ракетное топливо.	Растворим воде окол масс. при Хорошо ряется в ческих ра телях алифатич углеводор
Пентаны: н-пентан изопентан	36,07 27,85	- 129,7 - 160	0,6262 0,6197	1,3574 1,3537	Выделение из газовых конденсатов и легких нефтяных фракций методами ректифика- ции и абсорбции из	н-Пентан - раствори- тель. Изопентан - вы- сокооктановый компо- нент бензина и добавка	Практиче нераствор воде. Ра мы в ор

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6	7	8
Перхлорэ- тилен (тетрахлорэ- тилен)	121	- 22,4	1,6250	1,5044	Получается (совмест- но с CCl_4) хлорирова- нием углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_3$ в газовой фазе при 600 °С.	Растворитель для хи- мической чистки оде- жды.	Практиче- растворяе- воде. У растворяе- органиче- раствори
Пиридин	115,4	- 42,7	0,9819	1,5095	Выделение из камен- ноугольной смолы, продукт сухой пере- гонки древесины или торфа. Синтез не- сколькими методами (не получили широко- го распространения).	Хороший раствори- тель. Сырье для полу- чения красителей, ин- сектицидов, лекарст- венных средств. Дена- турирующий агент для спирта (отвратитель- ный запах).	Негорюч. взрывооп- Смешивае- всех соос- нениях с в- большин- органиче- раствори
Петролей- ный эфир (гафран)	30-80		0,650- 0,695		Отгон легкой фракции из прямогонного бен- зина. Осаждение из	Растворитель смол, жиров, эфирных масел и др.	Не допу- содержан- эфирных

Пропиленг- ликоль (1, 2- пропандиол)	189	- 60	1,0361	1,4324	Гидратация окиси пропилена (основной метод).	Растворитель в произ- водстве мазей, паст, кремов, шампуней и пр. Антифриз и тор- мозная жидкость. Пла- стификатор ПВХ. Сы- рье для получения многих органических продуктов.	Раствори воде, с эфире, ал т.д. (в бе других дородах ниченно) Горюч. КПВ 2,6-
Пропилен- карбонат	241,7	- 48,8	1,2057	1,4209	Синтез из окиси про- пилена и CO ₂ при 150-200 °С и 5-10 МПа на катализаторах (га- логениды металлов): (промышленный ме- тод)	Растворитель многих полимеров, волокон, смол. Исходный про- дукт производства мономеров и полиме- ров, пластификаторов и модификаторов, средств защиты расте- ний. Абсорбент CO ₂ , H ₂ S, COS из газовых смесей. Экстрагент	В холодн растворя 17,5 % выше 80 ограниче смешивае водой. рим в по органиче раствори ароматич

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6	7	8
Сероуглерод	46,26	- 111,5	1,2630	1,6278	Синтез из метана и серы в газовой фазе на катализаторе (SiO_2) при 500-700 °С (промышленный метод).	Хороший растворитель жиров, масел, каучуков, смол. Растворяет серу, фосфор, йод. Реагент в производстве ксантогенатов целлюлозы (в производстве вискозы). Вулканизующий агент для каучука.	Токсичен. Поражает органы. Пожароопасен. КПВ 1-50. Хранится в герметичном слое вод.
Скипидар (жидкая смесь терпеновых углеводов)	145-170		0,85-0,88	1,4650 - 1,4800	Природный продукт лесохимической промышленности.	Растворитель лаков, красок и эмалей. Лекарственное средство (наружного применения). Сырье для химических синтезов многих ценных продуктов.	В воде не растворяется. Хорошо растворяется в спирте, ацетоне, эфире, углеводородах.
Силикофосфор	285	27,6	1,2614	1,4820	Окисление фосфора	Растворитель для смол	Растворитель

Тетрагидрофуран (ТГФ)	66	- 108,5	0,8880	1,4073	Декарбонилирование фурфурола в фуран с последующим гидрированием. Из ацетилена и формальдегида по способу Реппе с последующим гидрированием образующегося 1,4-бутиндиола. Гидрирование малеинового ангидрида.	Растворитель целлюлозы, СК, смол, ПВХ и др.	Растворитель в воде и органических растворителях. Горючий. КПВ 1, % об.
Тетрагидрофуриловый спирт	177-178		1,0535	1,4517	Каталитическое гидрирование фурфурола.	Растворитель для многих органических веществ (полимеров, каучуков, красителей и т.д.). Сложные эфиры фурфуроливого спирта – пластификаторы для ПВХ.	Смешивается с водой. Горючий. Ческим. Растворитель
Толуол (метилбензол)	110,6	- 95	0,8669	1,4969	Получают при риформинге прямогонных бензинов.	Растворитель для пластмасс, лаков и эмалей. Горючий. Ческим.	В воде растворим. Горючий. Ческим.

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6	7	8
Уксусная кислота	117,8	16,64	1,0492	1,3715	Каталитическое окисление ацетальдегида. Окисление парафинов C ₅ -C ₆ . Уксуснокислое брожение этилового спирта (пищевая уксусная кислота).	Растворитель лаков. Сырье в производстве уксусного ангидрида, монохлоруксусной кислоты, ацетатов, красителей, инсектицидов, лекарственных средств. Применение в пищевой промышленности.	Смешивание с водой. Хорошо растворяет органические соединения. Горюч. КПВ 3,3 об.
Фуран	31,8	- 85,6	0,9370	1,4214	Декарбонилирование фурфурола	Растворитель и экстрагент жиров и масел. Сырье для получения ТГФ, тиофена, пиррола и других продуктов.	В воде растворяется. Смешивается с ацетоном, спиртом, бензолом, формолами. Токсичен. Горюч. КПВ 1,2 об.

Хинолин	237	- 14,9	1,0950	1,6273	Выделение перегонкой из каменноугольной смолы и нефтяных дистиллятов, а также синтетические методы.	Растворитель для серы, фосфора и других веществ. Сырье для производства лекарственных средств и других продуктов.	В воде растворим. Хорошо растворим в эфире, ле.
Хлороформ	61,7	- 63,5	1,4832	1,4459	Хлорирование метана при 510-520 °С и соотношении метан : хлор, равном (4-5) : 1.	Растворитель, хладагент, медицинское средство, реагент и растворитель в синтезах.	В воде растворим. Хорошо растворим в органических растворителях. Негорюч.
Циклогексан	80	6	0,7785	1,4262	Содержится в нефтях (0,9-1,5 % масс.). Получают гидрированием бензола в жидкой фазе на никеле Ренея при 150-250 °С и 1-2,5 МПа. Выделяют	Растворитель эфирных масел, восков, лаков, красок и пр. Экстрагент в фармацевтической промышленности. Сырье в органическом синтезе.	Не растворим в воде. Смешивается со спиртом, простыми и сложными эфирами.

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6	7	8
Циклогексанол	161	25,1	0,9624	1,4641	Гидрирование фенола в паровой фазе при 130-150 °С и 1,5-2,5 МПа на Ni-Cr/Al ₂ O ₃ .	Растворитель масел, восков, полимеров, красителей. Стабилизатор эмульсий и смазочных масел. Противовспениватель, гомогенизатор. Полупродукт органического синтеза.	Растворитель в воде 4,3 при 20 °С. Растворитель шпинтесовых красителей. Горюч. Т. кип. 171 °С. КПВ 1,2 % об.
Циклогексанон	155,7	- 16,4	0,9478	1,4510	Окисление циклогексана кислородом воздуха. Дегидрирование циклогексанола. Сопутствующий циклогексанолу продукт гидрирования фенола.	Растворитель нитратов и ацетатов целлюлозы, жиров, восков, смол, ПВХ, красителей и др. Применяется в синтезе адипиновой кислоты.	Растворитель в воде 4,3 при 20 °С. Растворитель шпинтесовых красителей. Горюч. Т. кип. 155,7 °С. КПВ 1,2 % об.

Этиловый спирт (этанол)	78,4	- 114	0,7893	1,3611	Спиртовое брожение углеводов растительного происхождения в присутствии дрожжей (пищевой спирт). Гидролиз отходов дерево-перерабатывающей промышленности (гидролизный спирт). Прямая каталитическая гидратация этилена (синтез-спирт).	Растворитель в лакокрасочной и фармацевтической промышленности, в производстве кино-, фотоматериалов, товаров бытовой химии и др. Сырье в производстве диэтилового эфира, ацетальдегида, уксусной кислоты, этилацетата и др. Компонент антифризов, топливо для ракет, в ряде стран – компонент моторного топлива. Мировое производство около 15 млн. т/год.	Смешивание любых жидкостей с водой, с глицерином, хлороформом, бензином, КПВ 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000
Этаноламины: моноэтанол-	170	10,6	1,0159	1,4541	Жидкофазный аммонолиз окиси этилена при 90-130 °С и 7-10 МПа (промыш-	Растворители-абсорбенты «кислых» газов (CO ₂ , H ₂ S, SO ₂) в химической и нефтехи-	Вязкие жидкости. Не смешиваются с водой.

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6	7	8
Этилацетат	77,1	- 84	0,9001	1,3724	Этерификация уксусной кислоты этиловым спиртом при 110-115 °С в присутствии H ₂ SO ₄ .	Растворитель нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы, смол, лаков, жиров, восков и др.	Раствор в воде масс. пр. Смешивается с этанолом, эфиром, бензолом, формообразователем, ренно чен. КПВ 0,9 об.
Этилбензол	136,19	- 95	0,8671	1,4958	Алкилирование бензола этиленом в присутствии AlCl ₃ или других катализаторов.	Растворитель, добавка к высокооктановому топливу, сырье для дегидрирования в стирол.	Плохо растворим в воде, хорошо растворим в органических растворителях.

Этиленгли- коль	197,6	- 12,7	1,1088	1,4316	Гидратация окиси этилена при 130-150 °С и 1,5-2 МПа (промышленный метод).	Сырье для многих про- изводств. Антифриз.	Хорошо творим спиртах нах, ум – в б толуоле ре, че хлорист углерод сичен. Горюч. КПВ 3,8 об.
Этиленкар- бонат	248	38-39	1,3222 (d_4^{40})	1,4190 (n_D^{40})	Взаимодействие окиси этилена с CO_2 при 150-200 °С и 2-8 МПа в присутствии галоген- идов щелочных ме- таллов:	Растворитель полимеров в химической и тек- стильной промышлен- ности. Экстрагент аро- матических углеводоро- дов. Исходный продукт	Смешив водой. Л рим во полярны ганичес раствор

Окончание таблицы 15

1	2	3	4	5	6	7	8
Карбитолы (моноалкиловые эфиры диэтиленгликоля) (иногда – и диалкиловые эфиры):					Оксиэтилирование спиртов при 150-190 °С и 2-3 МПа в присутствии 0,1 % NaOH.	Хорошие полярные высококипящие растворители и среды для проведения химических реакций. Наиболее широко используется этилкарбитол – в тормозных жидкостях, антифризах, абсорбентах, в лакокрасочной и парфюмерно-косметической промышленности и т.д.	Смешиваются с водой в больших количествах. Хорошие полярные растворители органических веществ. Применяются в водородных топливных элементах.
метилкарбитол	194	- 85	1,0211	1,4263			
этилкарбитол	203	- 78	0,9890	1,4273	Получается совместно с целлозольвами		
бутилкарбитол	231	- 68	0,9536	1,4316	(промышленный метод).		
гексилкарбитол	260	- 40	0,9300	1,4415			

тормозные, пусковые, промывочные, разделительные, антиобледенительные, смазочно-охлаждающие и др. В отдельную большую группу иногда выделяют гидравлические жидкости, а также смазочные масла [284].

Амортизационные жидкости применяются в амортизационных устройствах колесных и гусеничных транспортных машин. Их назначение — гашение механических колебаний при работе машины. Амортизационные жидкости получают из очищенных прямогонных нефтепродуктов, добавляя к ним до 10 % масс. кремнийорганических жидкостей. Пример амортизационных жидкостей — артиллерийские жидкости противооткатного действия.

Тормозные жидкости применяются в гидравлических тормозных системах транспортных машин. Чаще всего это — гликоли различной молекулярной массы. К таким жидкостям предъявляются жесткие требования по вязкости, химической и температурной стойкости т.д. В такие технические жидкости всегда вводят различные присадки (вязкостные, антикоррозионные, противоизносные, антиокислительные, антипенные и др.).

Антиобледенительные жидкости (антифризы) применяются для предотвращения обледенения крыльев и лопастей винтов у самолетов, стекол автомобилей и т.п. Антифризы растворяют влагу и лед на защищаемой поверхности. При этом образуются растворы с низкой температурой замерзания. К тому же пленка раствора облегчает удаление льда встречным потоком воздуха. В качестве антифризов обычно используются водные растворы этанола, изопропанола, глицерина, этиленгликоля и других спиртов.

Охлаждающие жидкости применяются в двигателях внутреннего сгорания, системах электроники и т.д., с целью недопущения их перегрева в процессе эксплуатации. Охлаждающими жидкостями являются вода, антифризы, а иногда и специально составленные композиции.

Промывочные жидкости служат для промывки и очистки деталей механизмов от органических загрязнений. Эти жидкости, чаще всего, представляют собой нефтяные фракции, такие как керосин, газойль, легкие масла. Часто их смешивают с аро-

матическими углеводородами и синтетическими моющими средствами.

Пусковые жидкости впрыскивают в топливную систему двигателей внутреннего сгорания. Это облегчает запуск двигателей при низких температурах. Такие жидкости готовят, смешивая этиловый эфир с низкокипящими углеводородами и небольшим количеством смазочного масла.

Разделительные жидкости используются в измерительных приборах (манометрах, расходомерах и др.) для исключения контакта рабочих сред с агрессивными средами. Обычно такую функцию с успехом выполняют хлорированные и фторированные углеводороды, либо кремнийорганические жидкости (силоксаны).

6.3. Гидравлические жидкости и смазочные масла

Гидравлическими жидкостями называются технические жидкости, применяемые в качестве рабочей среды гидравлических систем для приведения их в действие. К таким системам относятся гидропередачи самолетов, кранов, бульдозеров, экскаваторов и других машин, гидравлические системы промышленного оборудования и тормозные системы автомобилей. Гидравлическим жидкостям приходится работать в широком температурном диапазоне (от минус 70 до плюс 250 °С) и при давлениях от атмосферного до 50-60 МПа. К ним предъявляется комплекс требований: стабильность при хранении и в рабочих условиях; несжимаемость; низкие температуры замерзания; высокие температуры вспышки и воспламенения; невысокое давление насыщенного пара; малая склонность к пенообразованию; высокие смазочные характеристики; стойкость к износу; коррозионная неагрессивность; инертность в отношении конструкционных материалов из пластмасс и резин; негорючесть (в специальных случаях); невысокая токсичность; доступность в изготовлении и приемлемая стоимость [285, 286].

Основой большинства гидравлических жидкостей являются очищенные нефтепродукты. В качестве негорючих обычно применяют водно-глицериновые жидкости. Для обеспечения тре-

буемого комплекса эксплуатационных свойств вводят различные присадки.

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) применяются с целью уменьшения трения при обработке металлов резанием, для уменьшения износа и охлаждения режущего инструмента, улучшения качества обрабатываемых поверхностей, смывания стружки и предохранения свежеработанных поверхностей от коррозии. Основой СОЖ являются поверхностно-активные вещества. Для приготовления СОЖ они добавляются к жидким нефтепродуктам, вводятся в растворы электролитов, используются в так называемых «эмульсолах» - разбавленных эмульсиях нефтяных масел в воде. Жидкие нефтепродукты (керосин, газойль, невязкие масла) с добавкой ПАВ и присадок применяют для смазки режущих инструментов при резке, сверлении, протягивании и других операциях металлообработки [287].

Для похожих и иных целей применяются смазочные масла, которые, в зависимости от назначения, имеют соответствующую классификацию. Бывают масла моторные, трансмиссионные, турбинные, компрессорные, приборные, редукторные, технологические, консервационные, медицинские и парфюмерные и др. Важнейшими для масел являются их смазывающие свойства. Они характеризуют способность масел уменьшать трение, снижать износ, предотвращать заедание и задир трущихся поверхностей. Весьма важны и вязкостно-температурные свойства масел: при выборе подходящего масла чаще всего отдают предпочтение тому, у которого вязкость меньше зависит от температуры в рабочем диапазоне. Большую роль играют и низкотемпературные характеристики. От них зависит способность масла поступать в зазор между трущимися поверхностями при низких температурах и обеспечивать надежную работу машин в этих условиях. Высокотемпературные характеристики определяют термическую и термоокислительную стабильность масел при высоких температурах. Антикоррозионные и защитные свойства масел характеризуют их способность противостоять коррозии металлов и защищать узлы и детали от воздействия агрессивных веществ, а также защищать поверхность изделий от атмосферной коррозии при хранении, останове и работе во влажном климате. Моющие и диспергирующие свойства смазочных масел

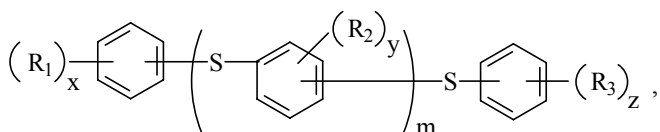
характеризуют их способность препятствовать отложению на поверхности изделия продуктов окисления и загрязнения. Свойства и характеристики смазочных масел — большая отдельная тема, имеющая решающее значение для успешного применения в технике.

6.4. Присадки к смазочным маслам и топливам

Присадки — это вещества, добавляемые для улучшения эксплуатационных свойств смазочных масел, других технических жидкостей, а также жидких топлив. Количество присадок в одном сорте смазочного масла может достигать десятка. Присадки должны хорошо растворяться в смазочном масле или топливе и обладать рядом других свойств. В частности, присадки должны не вызывать коррозии оборудования, не испаряться и не вымываться водой, быть инертными в отношении других присадок, быть экономичными и т.д. Кратко рассмотрим основные группы присадок по их назначению [287, 288].

Прежде всего, это группа присадок к смазочным маслам, улучшающая их основные функциональные характеристики. Противоизносные присадки уменьшают износ трущихся поверхностей. К ним относятся жиры и масла, высшие карбоновые кислоты (олеиновая, стеариновая и др.), сложные эфиры высших спиртов и карбоновых кислот, многие другие соединения. Весьма эффективными противоизносными присадками к смазочным материалам являются сераорганические и фосфорорганические соединения: трикрезилфосфат, диизооктилдитиофосфат, диалкилдитиофосфаты бария и др. В частности, предлагается использовать соли фторированных сульфокислот в качестве противоизносных присадок к смазочным материалам и топливам [289]. Эти присадки позволяют в два и более раз увеличить ресурс машин и механизмов. Новые сера- и фосфорорганические присадки к трансмиссионным маслам синтезированы и в Институте нефтехимии и катализа Академии Наук Башкирии и Уральском Научном центре РАН в Уфе [290]. Они обладают хорошими противоизносными и противозадирными характеристиками.

Антиокислительные присадки повышают устойчивость смазочных масел к окислению при высоких рабочих температурах. Этой способностью обладают ароматические амины, фенолы, соли сложных эфиров дитиофосфорных кислот и др. Фирма «Эксон» (США) относительно недавно разработала [291] теплоустойчивое смазочное масло, содержащее полиарилентииоэфиры строения



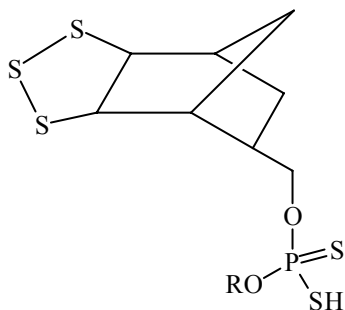
где R_1 , R_2 и R_3 — водород или углеводородный остаток C_1 - C_{24} ; x, y и z равны 1-4; $m=1-3$.

Антикоррозионные присадки защищают смазываемые узлы и детали от коррозии. Особенно важно это для защиты изделий из дорогих цветных металлов в жестких температурных условиях эксплуатации. Ингибиторы коррозии представляют собой преимущественно ПАВ различного типа. Среди таких присадок важную роль играют органические соединения серы: осерненные минеральные масла, органические сульфиды, производные тиофенолов, диалкиловые эфиры дитиофосфорной кислоты и др.

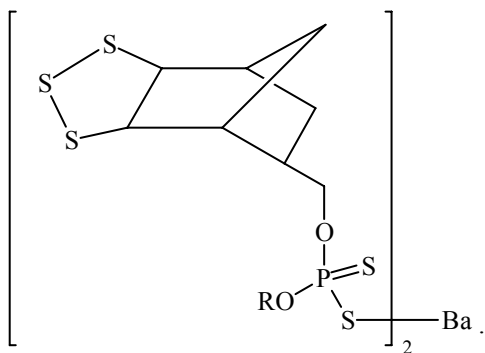
Вязкостные, или загущающие, присадки служат для улучшения вязкостно-температурных характеристик смазочных масел. В качестве таких добавок используют различные полимеры в виде растворов в дистиллятных маслах: полиизобутилен, полиметакрилаты, поливинилбутиловый эфир и т.п. Содержание таких присадок в смазочных материалах доходит до 20 %.

Среди моющих присадок чаще всего используют сульфонатные, алкилфенольные и алкилсалицилатные соединения. Демульгаторы представляют собой натриевые соли сульфокислот, производные аминов и др. Антипенные присадки предотвращают вспенивание смазочных материалов в условиях эксплуатации. Лучшими антипенными присадками служат полисилоксаны. Депрессорные присадки (депрессоры) понижают температуру застывания масел и улучшают другие характеристики. Де-

прессорами являются алкилнафталины и алкилфенолы, иногда полиметакрилаты и др. Кроме рассмотренных, существуют присадки других типов: антипиттинговые, металлоплакирующие, деактиваторы металлов, регуляторы набухания резин и т.д. Особый интерес представляют полифункциональные присадки. Они способны одновременно улучшать несколько свойств смазочного материала. Многофункциональные присадки — это, чаще всего, органические соединения, содержащие серу, фосфор, металлы и полярные функциональные группы. Например, в уже упоминавшемся Институте нефтехимии и катализа (Уфа) созданы полифункциональные присадки к смазочным маслам на основе новых производных дитиофосфата бария [292]. Они представляют собой тритиолированные норборнильные соединения типа

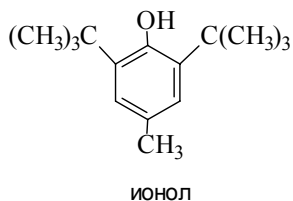


и их бариевые соли типа



Последние обладают противоизносными и противозадирными свойствами, а также антикоррозионными и антиокислительными свойствами. Испытания показали их высокую эффективность как многофункциональных присадок.

Отдельную группу составляют присадки к топливам [293, 294]. Их добавляют в очень малых (тысячные или сотые доли процента) количествах для улучшения эксплуатационных свойств топлив. Наиболее распространены антидетонаторы моторных топлив, главным образом тетраэтилсвинец (ТЭС). Ввиду ядовитости и других неприятных качеств ТЭС вытесняется высокооктановыми компонентами моторного топлива (алкилат и др.). Для уменьшения количества отложений на стенках камер сгорания двигателей в топлива вводят противонагарные присадки, например, триметилфосфат. Для снижения дымности выхлопных газов вводят присадки типа сульфонов. С целью стабилизации топлив при хранении добавляют антиокислительные присадки (ингибиторы окисления). Обычно это — амины или фенолы. Например, эффективным антиокислителем для реактивного топлива является 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (ионол)



Некоторые металлы, присутствующие в топливе в каталитических количествах, ускоряют его окисление. Для устранения этого нежелательного явления к топливу добавляют присадки, называемые «деактиваторами металлов». Они связывают ионы металлов в безвредные комплексные соединения. При высокой температуре и влажности в рабочих условиях топливо способно «заражаться» микроорганизмами, загрязняющими топливо и придающими ему коррозионную агрессивность. Появлению микробов препятствуют специальные присадки, называемые «биоцидами» (перманганат калия, хлорид цинка и др.).

Некоторые присадки улучшают эксплуатационные свойства топлива в условиях низких температур, в частности, предотвращают обледенение карбюраторов. Такие присадки носят название «антиводокристаллизующихся». Они смешиваются с избыточной влагой и дают низкотемпературные смеси, которые легко проходят через фильтры и удаляются с выхлопными газами. В качестве таких присадок используются целлозольвы, тетрагидрофуриловый спирт и др. Содержание этих присадок в топливе не превышает 0,1-0,3 % масс.

В дизельных и котельных топливах содержатся растворенные твердые углеводороды. При охлаждении они выпадают в осадок, забивающий топливные фильтры, и даже могут приводить к потере топлива текучести. Этому препятствуют «депрессорные» присадки. Наиболее эффективны в данном случае сополимеры этилена с винилацетатом. Они препятствуют срастанию кристалликов льда и, тем самым, предотвращают снижение текучести топлива при понижении температуры его эксплуатации.

Реактивное топливо, при высокоскоростной заправке тяжелых реактивных самолетов, могут подвергаться электризации, т.е. накапливать статическое электричество. Это очень опасно. Для предотвращения электризации реактивного топлива служат так называемые «антистатические» присадки — производные янтарной, салициловой кислот и др., чаще всего в виде солей металлов, растворимых в реактивном топливе. Они повышают электропроводность топлива и способствуют «стеканию» зарядов статического электричества на заземленную стенку топливопровода или бака.

6.5. Автокосметика

Химические средства, предназначенные для ухода за автомобилями, мотоциклами, катерами и другим личным транспортом, называются автокосметикой (автопрепаратами). Для этих целей часто используются растворители и технические жидкости. Автокосметика позволяет продлевать сроки службы транс-

портных средств, облегчает их эксплуатацию, сохраняет красивый внешний вид.

К автопрепаратам относятся, прежде всего, моющие средства (автошампуни) и чистящие средства (автоочистители). Автошампуни содержат ПАВ, ингибиторы коррозии, растворители, ароматизаторы и воду. Автоочистители чаще всего используются для удаления ржавчины и содержат фосфорную кислоту, растворители оксидов, диоксид кремния в качестве абразива, ингибитор коррозии и воду.

К автокосметическим средствам относятся и автополирующие препараты (автополироли). Их изготавливают на основе высших жирных кислот с добавлением растворителей, ингибиторов коррозии, красителей и других ингредиентов.

Для быстрого устранения неплотностей при эксплуатации и ремонте применяются автогерметики на основе синтетических смол, тонкоизмельченного диоксида кремния, асбеста и др. К этим же средствам относятся разнообразные замазки, грунтовки, эмали, мастики.

С целью удаления застарелых покрытий и пятен на кузове используют авторастворители: метиленхлорид, толуол, ксилолы, высшие парафины, муравьиную и фосфорную кислоты и т.д.

К автокосметике можно причислить различные технические жидкости, используемые при эксплуатации транспортных средств. Это, в частности, антифризы против обледенения стекол автомобиля, охладители двигателя, пусковые жидкости, тормозные жидкости для тормозных цилиндров и т.д.

Глава 7

ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В настоящее время трудно назвать сферу практической деятельности человека, куда бы ни проникла химия и, в частности, органическая. Мы это постарались показать в предыдущих главах. Существует еще много направлений использования органических веществ. В рамках настоящей книги рассмотрим еще некоторые из них, заранее зная, что и на этом тема не будет исчерпана.

7.1. Ингибирование коррозии металлов

Выше уже упоминалось об ингибиторах коррозии металлов. Рассмотрим это несколько подробнее, но не углубляясь в детали, поскольку имеются хорошие монографии [295–296].

Ингибиторы коррозии — это химические соединения, добавление которых к агрессивной среде замедляет коррозию металлов. Механизм ингибирования основан на изменении состояния металлической поверхности в результате адсорбции или в результате образования с ионами металла малорастворимых соединений. Эти соединения образуют на поверхности защитную пленку.

Характер действия ингибиторов коррозии зависит от pH среды. В зависимости от этого выделяют ингибиторы кислотной коррозии, ингибиторы коррозии для нейтральной среды и ингибиторы щелочной коррозии. Ингибиторы кислотной коррозии применяются при кислотном травлении и кислотной чистке поверхности изделия, для защиты оборудования и трубопроводов газо- и нефтедобывающей или перерабатывающей промышленности. Наиболее эффективны органические амиды, амины и их производные, азотсодержащие гетероциклические соединения, четвертичные соли аммония и фосфония, ацетиленовые спирты, альдегиды и ряд органических соединений серы. В этом плане следует упомянуть разработки, выполненные еще в 80-х и 90-х годах минувшего столетия в ярославском НИИМСК (ныне ОАО

НИИ «Ярсинтез») под руководством А.М. Кутыина и В.Н. Долинкина. В этом институте был разработан и внедрен на Омском заводе СК процесс производства 2-метил-5-этилпиридина (МЭП) и продукта его дегидрирования 2-метил-5-винилпиридина (МВП) на основе доступного сырья — ацетальдегида и аммиака. Полимеры МВП и его сополимеры с другими мономерами являются синтетическими каучуками с ценными свойствами. Оказалось, что побочные продукты производства МЭП, высшие алкилпиридиновые основания, представляют собой весьма эффективные ингибиторы кислотной коррозии металлов, особенно для применения в нефтедобыче. К сожалению, большие усилия А.М. Кутыина по внедрению этой разработки и созданию комплексного крупнотоннажного производства ингибиторов кислотной коррозии, которое могло бы дать большой экономический эффект, остались не реализованными. Равнодушие чиновников бывшего Госплана СССР и безвременная кончина Анатолия Михайловича Кутыина поставили точку на этой интересной и важной разработке.

Ингибиторы для нейтральных сред предназначены для защиты систем охлаждения и промышленного водоснабжения, емкостей балластной морской воды на судах, многих металлических изделий при хранении и транспортировке. В качестве таких ингибиторов используются фосфаты, нитриты, молибдаты, хроматы и другие неорганические соли, алкил- и арилкарбонилаты, сульфонаты, алкилфосфаты и др.

Ингибиторы щелочной коррозии применяют при щелочной обработке амфотерных металлов, в моющих составах, для уменьшения саморазряда щелочных химических источников тока, для защиты выпарного оборудования и пр.

7.2. Флотация и флотореагенты

Флотацией называется метод разделения мелких твердых частиц (или выделения капель из эмульсий), основанный на различной смачиваемости частиц (капель) жидкостью, главным образом, водой. Вследствие различия в смачиваемости, разные частицы по-разному прилипают к поверхности раздела фаз, что

и используют для разделения частиц. Флотацию ведут в специальных устройствах — флотаторах. При этом применяют специальные химические вещества — флотореагенты. Флотация является важным методом обогащения руд полезных ископаемых [297, 298].

С помощью флотации обогащаются (отделяются от «пустой» породы) медные, молибденовые, свинцовые, цинковые, бериллиевые, мышьяковые, оловянные, ртутные, серебряные, сурьмяные, титановые и другие руды металлов. Кроме того, с помощью флотации обогащаются многие руды неметаллических ископаемых: апатит, фосфориты, известняк, песок, шпаты и др. Помимо горноперерабатывающей промышленности, флотацию применяют в химической, пищевой промышленности и в других отраслях. Применяют ее и для очистки воды от органических веществ, мелкодисперсных осадков и пр.

Наиболее распространенный способ флотации — пенная флотация. Этим методом в мире ежегодно обогащают более 20 типов руд, перерабатывая при этом около одного миллиарда тонн горных пород. Сущность метода состоит в том, что частицы, закрепившиеся на газовых пузырьках, образующихся при кипячении суспензии или при принудительной подаче газа (обычно воздуха) во флотационную машину, всплывают на поверхность жидкости и выводятся из системы. Существуют и другие способы флотации.

Для создания условий селективного разделения частиц минерала во флотаторе применяют специальные флотационные реагенты. Они позволяют регулировать взаимодействие минеральных частиц с газовыми пузырьками, физико-химические процессы в жидкой фазе и на границе раздела фаз. По назначению выделяют три группы флотореагентов: собиратели, пенообразователи и модификаторы. По химической природе флотореагенты бывают органические и неорганические. Первые обычно применяются в качестве собирателей и пенообразователей, тогда как вторые — в качестве модификаторов.

Собиратели способствуют селективной гидрофобизации (понижению смачиваемости водой) поверхности некоторых минеральных частиц и, тем самым, прилипанию к ним газовых пузырьков. Собиратели, как правило, представляют собой ПАВ,

которые подробно рассматривались выше. Подобно обычным ПАВ, собиратели подразделяются на анионные, катионные, амфотерные и неионогенные. К анионным собирателям относятся многие сераорганические соединения — ксантогенаты, меркаптаны, карбаматы и др.

Пенообразователи адсорбируются на поверхности раздела газ-жидкость, снижают поверхностное натяжение, способствуют образованию устойчивой гидратной оболочки пузырьков воздуха, уменьшают их размеры и препятствуют укрупнению, стабилизируют образовавшуюся пену. В качестве пенообразователей (вспенивателей) применяются алифатические спирты, например, метилизобутилкарбинол. Интересен для этой цели 2-метил-2-пентанол (третичный гексильный спирт). Он легко получается гидратацией димера пропилена 2-метилпентена-1. Эта разработка, выполненная совместно в НИИМСК (ныне ОАО НИИ «Яр-синтез»), Ярославском государственном техническом университете и Институте цветных металлов (Москва) открывает возможность получения эффективного и экономичного пенообразователя на основе доступного сырья — пропилена. Кроме того, пенообразователями служат гомологи фенола, эфиры пропиленгликолей, полиалкоксииланы и пр.

Модификаторы предназначены для регулирования адсорбции собирателей на минеральных частицах. Они дают возможность уменьшить расход собирателя, осуществить разделение минералов с близкой плотностью, обогащать руды сложного состава и т.д. Модификаторы, ускоряющие флотацию, называются активаторами. Модификаторы, затрудняющие закрепление собирателей, называются депрессорами.

В настоящее время насчитывается несколько сотен флотореагентов. Многие из них весьма эффективны, т.е. обеспечивают нужный эффект при небольшом (от нескольких граммов до нескольких килограммов на тонну перерабатываемой руды). Процессы флотации непрерывно совершенствуются, в том числе, и в направлении поиска новых, еще более эффективных флотореагентов.

7.3. Эмульсионная полимеризация и эмульгаторы

Жидкая дисперсная система, состоящая из жидкости (дисперсной среды) и мелких капель другой жидкости (дисперсной фазы), называется эмульсией. Эмульсии широко распространены в природе: молоко (капли жира в воде), млечный сок растений — латекс (частицы натурального каучука в воде), нефтяные эмульсии и т.д. Кровь также близка по своей природе к эмульсиям. В технике эмульсии используются в процессе эмульсионной полимеризации, в смазочно-охлаждающих жидкостях, в заменителях молока, в смазках, клеях и пр. По эмульсиям имеется хорошая, хотя отчасти устаревшая, монография [299].

Капли дисперсной фазы в эмульсиях могут сливаться, и это приводит к расслаиванию. Устойчивость эмульсий обеспечивается введением эмульгаторов — ПАВ. Для этого пригодны все типы рассмотренных выше ПАВ. Например, устойчивость молока обеспечивается наличием в нем молочного белка — казеина, а также фосфолипидов и других природных белковых эмульгаторов. Для придания устойчивости техническим эмульсиям применяют как природные, так и синтетические эмульгаторы, с отчетливой тенденцией перехода от первых ко вторым.

Одним из важнейших промышленных процессов с применением эмульсий является производство синтетических каучуков и латексов методом эмульсионной полимеризации. Здесь дисперсной средой является вода, а дисперсной фазой — капли мономера. В результате эмульсионной полимеризации образуется полимерная суспензия с размером частиц полимера 50-100 нм. Эмульсионная полимеризация протекает по радикальному механизму под влиянием инициаторов — органических пероксидов, персульфата калия, перекиси водорода, различных окислительно-восстановительных систем. В качестве эмульгаторов используют анионные, неионогенные или смешанные ПАВ. Продукт эмульсионной полимеризации — латекс, из которого выделяют полимер (коагуляция).

Достоинствами эмульсионной полимеризации являются простота технологии, легкость отвода теплоты из реактора, возможность получения высококонцентрированных латексов для

практического применения. Проведение эмульсионной полимеризации в водной среде уменьшает пожарную опасность процесса. Методом эмульсионной полимеризации получают нестереорегулярные полидиеновые и диенстирольные каучуки, полистирол, поливинилхлорид, поливинилацетат, полиметилметакрилат и другие полимеры [300].

Особую ценность имеют получаемые эмульсионной полимеризацией уникальные полимерные продукты — синтетические латексы. Их можно получать также диспергированием твердых каучуков в воде, содержащей ПАВ. Латексы, получаемые этим способом, называются искусственными. Для их стабилизации чаще всего используют анионные ПАВ, например, соли алкил- или арилсульфоновых кислот.

Основными по объему производства являются дивинилстирольные синтетические латексы. Практически важными являются и синтетические латексы на основе сополимеров эфиракрилатных мономеров со стиролом и нитрилом акриловой кислоты. В их основной полимерной цепи отсутствуют двойные связи, и это придает таким полимерным материалам повышенную устойчивость к окислительному старению. В то же время, наличие боковых полярных групп обеспечивает такие свойства, как масло- и бензостойкость. Ценным комплексом свойств обладают хлоропеновые латексы. Их отличают газонепроницаемость, озоностойкость, маслостойкость, светостойкость, хорошие адгезионные свойства и др. Пленки сополимерных латексов на основе винилпиридинов и дивинила, а также стирола, обеспечивают высокую адгезию резины к корду. Это необходимо для производства высококачественных автомобильных и авиационных шин. Высоко ценятся и пленки из уретановых синтетических латексов за высокую прочность, эластичность, сопротивление истиранию и другие ценные свойства.

Изделия из латексов получают чаще всего методами пропитки тканей, с последующей сушкой и вулканизацией. Обычно эти операции проводят на специальных формах. Латексы применяют в производстве прорезиненных тканей, перчаток, оболочек радиозондов, медицинских изделий. Важные области применения синтетических латексов — получение клеев, лакокрасочных материалов, нетканых материалов, пропиточных со-

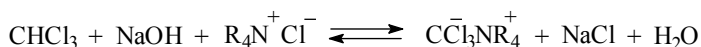
ставов, искусственной кожи, строительных материалов с повышенной эластичностью (например, полимербетона) и т.д. [301].

7.4. Межфазный катализ и катализаторы фазового переноса

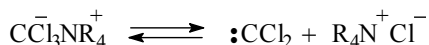
Катализ в жидких гетерофазных системах называется межфазным катализом. В качестве катализаторов фазового переноса (короче — межфазных катализаторов) применяют органические соединения, близкие по природе к ПАВ. Обычно это четвертичные аммониевые соли: тетрабутиламмонийбромид $(C_4H_9)_4N^+Br^-$, триэтилбензиламмонийхлорид $(C_2H_5)_3CH_2C_6H_5N^+Cl^-$ и другие. Кроме того, применяются алифатические полиэферы — полиэтиленгликоль, краун-эферы и т.п.

Применение межфазного катализа позволяет повысить скорость многих реакций, повысить выход и чистоту конечных продуктов, снизить температуру реакций, повысить пожарную безопасность процесса. Особенно важна возможность проведения реакций межфазного катализа в мягких условиях температуры и давления. Благодаря этому, удастся синтезировать продукты сложной структуры, склонные к побочным реакциям при повышении температуры. Поэтому межфазный катализ часто используют в тонком органическом синтезе [302, 303].

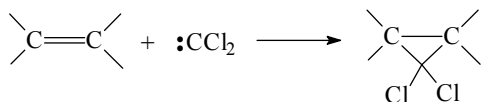
Интересным и важным примером межфазного катализа является генерирование дихлоркарбена, с последующим дихлорциклопропанированием непредельных соединений. Генерирование карбена протекает в две стадии. Сначала на границе раздела органической фазы (чаще всего это хлороформ, в котором растворено непредельное соединение) и водной фазы (щелочь), при участии межфазного катализатора, идет обратимая реакция



Затем в органической фазе промежуточный продукт выделяет дихлоркарбен с одновременной регенерацией катализатора



Образующийся дихлоркарбен в этой же фазе необратимо присоединяется к двойной связи неопределенного соединения, с образованием дихлорциклопропанового аддукта



Заключительная стадия сдвигает вправо общее равновесие, и циклопропановое производное обычно получается с высоким выходом.

Реакция дихлорциклопропанирования, кратко описанная выше, имеет большое значение в качестве синтетического метода. На этой основе синтезированы многие новые продукты, представляющие большой практический интерес [178].

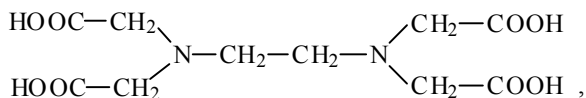
7.5. Комплексообразователи: экстрагенты и аналитические реагенты

Комплексообразователями (комплексонами) называются органические вещества, содержащие в молекуле атомы азота, серы или фосфора, способные к координации с ионами металлов и, следовательно, к образованию с ними прочных комплексных соединений (комплексов). Эта способность, во-первых, играет большую роль в природе. В растениях присутствует хлорофилл, придающий им зеленую окраску. Хлорофилл состоит из молекул сложного строения, которые представляют собой комплексы тетрадентатного азотсодержащего лиганда с магнием. Благодаря хлорофиллу, в природе осуществляется фотосинтез — образование зелеными растениями органических веществ с использованием энергии солнечного света. В процессе фотосинтеза растения усваивают CO_2 , а выделяют O_2 . Фотосинтез — это единственный источник атмосферного кислорода, необходимого для дыхания человека и животных [304]. К настоящему времени осуществлен полный синтез хлорофилла. Это — одно из самых замечательных достижений органической химии. Полный синтез хлорофилла включает сорок шесть стадий. Его впервые осуществил выдающийся американский химик-органик Роберт

Бёрнс Вудворд в 1960 году [305]. В 1965 году ему была присуждена Нобелевская премия.

Столь же важен для жизни на Земле гемоглобин. Это — основной белок дыхания человека. Он переносит кислород от органов дыхания к тканям, а в обратном направлении — углекислый газ. Гемоглобин содержится в эритроцитах крови. Его химической основой является комплексное соединение белка с железом [306].

Комплексоны широко используются в технике. Они применяются для селективного извлечения (экстракции) ионов металлов, для умягчения жесткой воды, в качестве компонентов моющих средств, как средства медицинского назначения, как вспомогательные вещества в пищевой промышленности и т.д. С разнообразным применением комплексов лучше всего можно ознакомиться по монографии [307]. В частности, широко применяется такой известный комплексон, как этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)



а также другие азот-, сера- и фосфорорганические комплексоны. ЭДТА применяют в аналитической химии в качестве органического реагента (титранта в комплексонометрии), для разделения и экстракции ионов металла, для экстракции и очистки РЗЭ, для растворения отложений из жесткой воды на поверхностях теплоэнергетического оборудования, в медицине в качестве антикоагулянта крови, в качестве стабилизатора пищевых продуктов, для выведения следов токсичных металлов из организма, для производства ПАВ и средств защиты растений, а также во многих других областях техники.

Важной разновидностью комплексообразователей являются селективные ионообменные смолы. Они содержат группы, способные образовывать координационные связи с поглощаемыми из растворов ионами или молекулами. Наиболее эффективны селективные ионообменники, образующие с катионами металлов устойчивые внутрикомплексные (хелатные) соединения. В

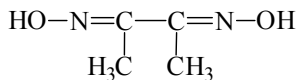
качестве лигандов у таких ионообменников выступают карбоксильные, фосфатные, глиоксиматные, тиомочевинные, пиридин-содержащие и другие. Селективные ионообменники обычно получают полимеризацией и поликонденсацией подходящих мономеров с функциональными группами. Наибольшее применение находят поликонденсационные аминок-альдегидные, мочевино-формальдегидные, феноло-формальдегидные смолы, а также полимеризационные ионообменники на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом, малеинового ангидрида с дивинилбензолом, полиэпихлоргидрина и др.

Основное применение селективных ионообменников — в качестве экстрагентов тяжелых металлов из растворов промышленных сточных вод. Кроме того, они применяются для концентрирования и анализа микроэлементов из растворов, а также для других целей [308, 309].

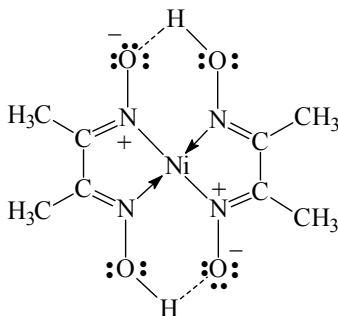
Совместными исследованиями Ярославского государственного технического университета с институтами РАН синтезированы новые неперелые сульфиды и сульфоны и установлена возможность их применения в качестве мономеров для сополимеризации со стиролом. Вновь полученные материалы обладают способностью селективно сорбировать ионы золота и других тяжелых металлов, а также и некоторые неорганические примеси, например в хлопковом масле. Такие материалы устойчивы к атмосферным воздействиям и к высоким температурам. Это обеспечивает таким материалам широкие возможности для практического применения [310, 311].

Большую роль играют комплексоны и в аналитической химии, где их используют в качестве органических реагентов. Они служат для качественного обнаружения и количественного определения химических элементов, функциональных групп и соединений. Кроме того, их применяют для экстракции, концентрирования и других вспомогательных операций при выполнении химических анализов. Становление в 20-м веке нового научного направления — целенаправленного синтеза и применения органических реагентов в аналитической химии — связывают с именем выдающегося русского ученого Льва Александровича Чугаева (1873-1922). Л.А. Чугаев является основателем отечественной научной школы по химии комплексных соединений.

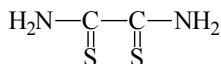
ний. В частности, он в 1905 году открыл реактив, носящий его имя, для определения никеля в растворах — диметилглиоксим



Диметилглиоксим образует устойчивые хелатные комплексные соединения с ионами переходных металлов. Например, с Ni образуется очень красивый ярко-красный труднорастворимый комплекс структуры

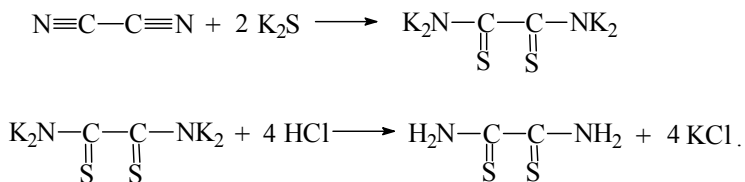


Работы Л.А. Чугаева положили начало поиску и применению комплексонов в химическом анализе. Среди них важное место занимают сераорганические соединения. Одно из наиболее давно известных — амид дитиошавелевой кислоты (дитиооксамид, рубeanоводородная кислота)

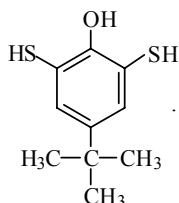


Это красно-оранжевые кристаллы, плохо растворимые в воде, хорошо растворимые в водных растворах щелочей. Растворима в концентрированной серной кислоте с образованием раствора красного цвета. Обладает важным свойством образовывать с катионами многих металлов интенсивно окрашенные комплексные соединения (рубeанаты). Благодаря этому, широко применяется в аналитической химии для качественного обнаружения и количественного определения ионов металлов Cu^{2+} ,

Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Hg^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} и др. Рубеановодородную кислоту получают взаимодействием дициана с сульфидом калия, с последующим подкислением соляной кислотой:

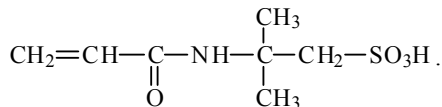


В одной из недавних работ [312] изучены комплексы большого числа d-элементов с 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом (ДТБФ)



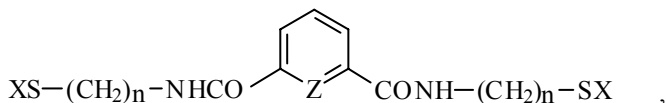
Установлено, что ДТБФ применим в качестве нового аналитического реагента для экстракционно-спектрофотометрического определения ионов V^{2+} , W^{6+} , Ti^{4+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др. В другой интересной работе [313] синтезированы и изучены макроциклические полисульфидные лиганды и их комплексы с переходными металлами.

Описан синтез полимеризационных ионообменных смол на основе различных сераорганических мономеров и, в частности, 2-акрил-амидо-2-метил-1-пропансульфоокислоты [314]



Изучены комплексообразующие свойства синтезированных полимерных смол по отношению к ионам Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и Cr^{3+} . Найдены условия селективного разделения этих ионов.

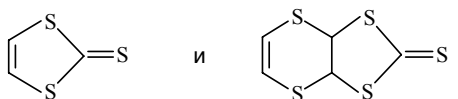
По химии и технологии комплексонов в последние годы появилось много патентов. В Исследовательском центре Университета Кентукки (США) проведено фундаментальное исследование полидентатных серосодержащих лигандов. Синтезированы и запатентованы [315] новые лиганды общей формулы



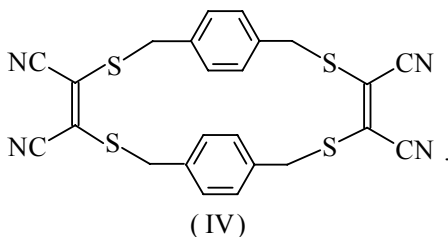
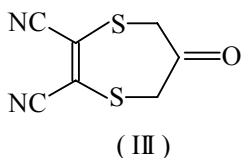
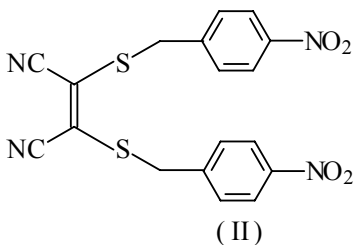
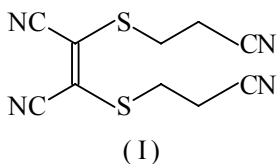
где X — водород, литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций; n=1-4; Z — атом азота или СН-группа.

Эти лиганды способны образовывать стабильные твердые комплексы со свинцом, медью, ртутью, кадмием, железом, никелем, цинком, алюминием, магнием, сурьмой, мышьяком, барием, серебром, оловом, таллием, золотом и хромом. Предлагается применять эти лиганды для очистки сточных вод промышленных предприятий от примесей перечисленных металлов. Возможно использование таких лигандов и на различных стадиях получения металлов из руд. Сообщается также о применении в процессе извлечения золота тиомочевины [316]. В нашей стране также ведутся такие исследования [317].

Для применения в качестве комплексообразователей и реагентов тонкого органического синтеза оказались перспективными циклические соединения серы с тремя и более атомами серы, например [318]:

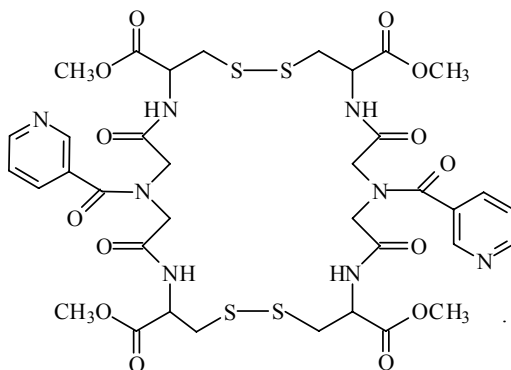


Целенаправленные исследования по синтезу и применению новых серосодержащих комплексонов ведутся в Техническом университете Стамбула (Турция). В частности, синтезированы новые серосодержащие ациклические и циклические производные динитрила малеиновой кислоты [319]:



Соединения типов I – IV представляют большой интерес как потенциальные многофункциональные полидентатные лиганды для новых комплексных соединений с ионами многих металлов.

Очень интересная работа проведена на химическом факультете Университета в Нанкине (Китайская Народная Республика) [320]. Авторы синтезировали 26-членный циклический фрагмент молекулы белка, содержащий дисульфидные мостики:



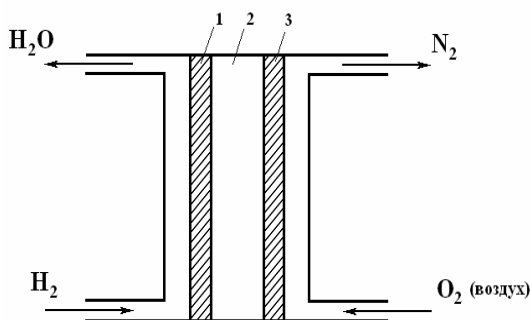
Исследованы и комплексы этого полидентатного белкового фрагмента с различными металлами. Такие исследования имеют большое научное и практическое значение, поскольку приведенная выше структура и ей подобные представляют собой удобные химические модели для изучения жизненно важных химических процессов, ответственных за обмен веществ в живой природе.

7.6. Химические источники электрического тока и органические полиэлектролиты

Химические источники тока — это устройства для преобразования химической энергии в электрическую. Иными словами, за счет окислительно-восстановительной реакции можно получать электрический ток. К химическим источникам тока относятся гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы. Гальванические элементы всем нам хорошо знакомы — это широко применяемые в повседневной жизни всевозможные «батарейки» для ручных часов, микрокалькуляторов и других нужных вещей. Столь же известны и аккумуляторы, которые часто называют «зарядными устройствами». Принцип действия гальванических элементов и аккумуляторов изучается в курсе общей химии. Поэтому лишь отметим, что в последние годы разработаны более совершенные и высокоэффективные гальванические элементы с литиевым анодом, неводными электролитами (пропиленкарбонат и др.) и катодными материалами на основе оксида марганца, оксида меди, сульфида железа, тионилхлорида и др. Такие элементы стабильны в работе, имеют более высокую удельную энергию и хорошую сохраняемость, могут работать при низких (до минус 50 °С) температурах. Они могут быть миниатюрными и применяться в часах, микрокалькуляторах, электронной аппаратуре, всевозможных портативных устройствах, медицинских приборах и в военной технике [321].

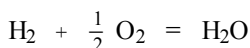
Если окислитель и восстановитель находятся вне элемента и в процессе работы непрерывно подаются к инертным электродам, то такой элемент может непрерывно работать продолжительное время. Такие устройства называются топливными эле-

ментами (ТЭ). В топливных элементах используются жидкие или газообразные восстановители (наиболее интересен водород) и окислители (чаще всего кислород воздуха).

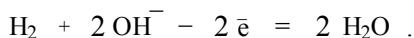


**Схема водородно-кислородного топливного элемента
(1 – анод; 2 – электролит; 3 – катод)**

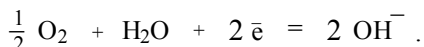
Рассмотрим, например, ТЭ на основе кислородно-водородной системы с щелочным электролитом. В таком ТЭ происходит превращение химической энергии реакции окисления («холодного горения») водорода



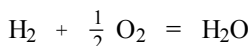
в электрическую энергию. К аноду подводится топливо-восстановитель (водород), к катоду — окислитель (кислород воздуха). На аноде протекает реакция окисления водорода



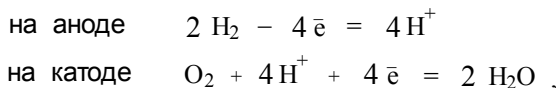
На катоде восстанавливается кислород



Во внешней цепи происходит движение электронов от анода к катоду, а в растворе — движение ионов OH^- от катода к аноду. Суммируя уравнения анодной и катодной реакций, получаем уравнение токообразующей реакции



Описанный ТЭ является «низкотемпературным» (работает до 100 °С). Но существует необходимость в ТЭ, способных работать при 150-200 °С и еще более высоких температурах. В таких ТЭ электролитами могут служить фосфорная кислота и другие вещества. Тогда электродные реакции могут быть другими, например:



но суммарная токообразующая реакция останется той же.

Водородно-кислородные энергоустановки уже применяются, например, на космических аппаратах. Они обеспечивают космический корабль и космонавтов не только электроэнергией, но и водой.

Значение рассматриваемой проблемы невозможно переоценить. В сущности, ведущие страны мира создают топливо XXI века. В начале 2006 года в Москве состоялся Международный форум по водородной энергетике, в которой приняли участие более 20 стран. Форум констатировал, что сейчас для всей мировой энергетики наступил переломный, принципиальный момент. Становится ясно, что энергетика больше не может жить по старым правилам, нужна новая идеология. В ее основе — энергетическая глобальная безопасность. Мир уже не может зависеть от одного или двух источников энергии, например нефти или газа. Поэтому 17 ведущих стран создали «Международное партнерство по развитию водородной энергетики», поддержанное правительствами.

В настоящее время в мире уже бегают десятки водородных машин, в основном двух типов. Одни используют обычные двигатели внутреннего сгорания, где топливом служит водород. В других — установлены электродвигатель и топливный элемент, где при «холодном горении» водорода возникает электрический ток.

Конечно, обычные ДВС, переведенные на водородное топливо, тоже привлекательны: сохраняется конструкция машины, снижаются вредные выхлопы. Тем не менее, именно вариант на ТЭ рассматривается как магистральное направление для водородного автомобиля будущего. Его основные преимущества: более высокий КПД (около 60 % вместо 25 % у ДВС), а главное — нулевой выхлоп. В сущности, из выхлопной трубы автомобиля капает чистая вода, пригодная даже для питья. Это крайне важно для больших городов. Сегодня на планете около 700 миллионов автомобилей, и скоро их численность дойдет до миллиарда. И в этой ситуации водород — решение проблемы. В США не видят иной альтернативы. Поэтому на предстоящие четыре года государство выделяет на выполнение объявленной программы более двух миллиардов долларов, и еще около миллиарда добавляют частные корпорации. Ставится задача: к 2020 году любой житель США должен иметь возможность приобрести «водородомобиль» по той же цене, сколько стоит «бензиновый». В погоню за США устремились страны ЕС, а также Китай, Япония, Южная Корея, Канада, Австралия, Индия. Огромные бюджетные ассигнования пойдут на научные исследования и технологические разработки в этой области.

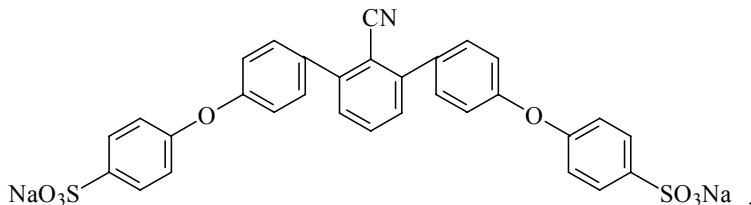
Пока топливные элементы еще очень дороги. Именно на снижение стоимости и направлены усилия ученых и инженеров. Прорыв ожидается на пути создания топливных элементов с твердыми электролитами. Они намного удобнее и эффективнее всех других конструкций. Крепнет убеждение, что «водородомобиль» обязательно завоюет мир. Сегодня в цене бензина не учитывается вред, который он наносит окружающей среде. Но жизнь обязательно заставит считать всё! Тогда водородная энергетика станет конкурентоспособной.

Твердые электролиты для водородной энергетики будущего — это те самые электропроводящие полимерные материалы, называемые также «синтетическими металлами» или «органическими полиэлектролитами», о которых уже упоминалось в предыдущих главах. Среди этих материалов много органических соединений серы, и эта область техники быстро развивается. Не так давно было обнаружено, что и сама элементная сера оказывает положительное влияние на электрохимические характери-

стики угольных анодов в литий-ионных аккумуляторах. Эта интересная работа выполнена совместно Институтом химии АН КНР и Техническим университетом в Геймнице (Германия) [322].

В США разработаны низкотвердевающие композиции на основе третичных алкилсульфониевых солей. Например, расплав, состоящий из хлорида алюминия и триметилсульфоний-хлорида, имеет температуру затвердевания ниже минус 50 °С. Это позволяет использовать такие композиции в качестве твердых электролитов в химических источниках тока [323]. В том же направлении ведутся работы в Германии. Например, разработаны состав и способ изготовления твердого полимерного электролита на основе сульфонированного ароматического полиэфира [324]. Такой полиэлектролит пригоден для применения в электролизерах и топливных элементах.

Весьма эффективны новые органические полиэлектролиты на основе разветвленных полиэфирсульфонов [325]. Одним из них является натриевая соль 2, 6-ди(пара-сульфофеноксифенил)бензонитрила



В указанной статье описаны свойства, синтез и применение таких соединений в топливных элементах и других химических источниках электрического тока.

7.7. Взрывчатые вещества и пиротехнические составы

Для взрывчатых веществ (ВВ) характерны два режима химического превращения — детонация и горение. При детонации реакция распространяется очень быстро (1-10 км/с) за счет пе-

передачи энергии с помощью ударной волны. Находящиеся в зоне такого взрыва материалы деформируются и дробятся. Такой взрыв называют бризантным (от франц. *brisant* — дробящий). При этом проявляется и фугасное действие, т.е. разбрасывание продуктов дробления твердого материала образующимися при взрыве газами на значительное расстояние.

При горении энергия передается путем теплопроводности. Скорость горения меньше, чем детонации, и составляет величину порядка от долей миллиметра в секунду до нескольких десятков сантиметров в секунду. Скорость горения зависит от природы ВВ, от начальной температуры и давления, а также от наличия в системе катализаторов, способных увеличивать ее. При определенных условиях горение может переходить в детонацию.

По характеру действия ВВ делятся на инициирующие (первичные), бризантные (вторичные) и пороха (метательные). Иницирующие ВВ воспламеняются от слабого импульса, горят очень быстро, и их горение легко переходит в детонацию. Горение порохов в детонацию не переходит. Бризантные ВВ занимают промежуточное положение между инициирующими ВВ и порохами. В соответствии с этой классификацией пороха применяют в режиме детонации для промышленных взрывных работ, для снаряжения боеприпасов и т.д. Иницирующие ВВ используются для возбуждения взрыва других ВВ.

Взрывчатые вещества опасны в обращении. Их взрывы могут вызываться простыми воздействиями, и это должно учитываться при работе с ВВ.

Важнейшими ВВ являются: ароматические нитросоединения (тринитротолуол, тринитрофенол, тринитроксил и др.); нитроамины (гексоген, октоген, тетрил и пр.); нитроэфир (нитроглицерин, нитраты целлюлозы, пентаэритриттетранитрат — ТЭН); соли неорганических кислот (нитрат аммония, перхлорат аммония, азид свинца). Некоторые органические ВВ показаны в таблице 16.

Большинство применяемых ВВ представляют собой смеси (смесевые ВВ), компонентами которых являются взрывчатые и невзрывчатые соединения. Обычно смесевые ВВ включают горючее (порошок металла, древесная мука и др.) и окислитель

(например, перхлорат аммония, нитрат аммония, азотная кислота, N_2O_4 и др.). Примером бризантного смесевго ВВ является смесь октогена или гексогена с тротилом. Динамит — это смесь какого-либо нитроэфира с древесной мукой. Аммониты — смеси нитрата аммония с нитросоединениями, аммоналы — смеси неорганических окислителей с порошкообразным алюминием. Иногда к мощным по действию индивидуальным ВВ добавляют «флегматизаторы» — воск, парафин и другие легкоплавкие вещества. Флегматизаторы позволяют улучшить технологические свойства ВВ, например, снизить их чувствительность к удару, нагреванию и пр. Для взрывных работ в условиях повышенных температур, например, при разработке глубоких нефтяных скважин, применяют термостойкие взрывчатые вещества, например, октоген, гексанитростильбен и др.

К порохам (метательным ВВ) предъявляется требование устойчивого равномерного горения в очень жестких условиях работы, т.е. при быстро растущем давлении до сотен МПа, при динамических перегрузках, перепадах температуры и т.д. С этой целью в состав ВВ вводят связующее, обычно полимерное. В результате этого получается высокопрочный, монолитный и нехрупкий заряд. Такие заряды применяются в качестве твердых ракетных топлив.

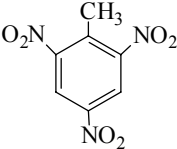
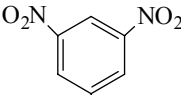
Ряд взрывчатых смесей применяют в пиротехнике [330]. Пиротехническими составами называются смеси, горение которых сопровождается световыми, звуковыми, дымовыми и реактивными пиротехническими эффектами. Основа любого пиротехнического состава — смесь горючего и окислителя. Горючими являются в основном металлы, например, порошки магния или алюминия. Используются и полимеры, углеводы, опилки и пр. В качестве окислителей применяют соли металлов: нитраты, перхлораты и др., а иногда оксиды.

Наряду с основными компонентами в пиротехнические составы часто добавляют связующие, флегматизаторы, стабилизаторы, соли и органические красители. Необходимо учитывать, что многие пиротехнические составы, в сущности, являются взрывчатыми веществами и требуют строгого соблюдения правил безопасной работы с ними.

Таблица 16. Некоторые органические взрывчатые вещества [326-329]

№	Название	Структурная формула	Характер действия	Примечания
1	2	3	4	5
1	Нитроглицерин	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{ONO}_2 \quad \text{ONO}_2 \quad \text{ONO}_2 \end{array}$	Бризантное ВВ	Входит в состав мита.
2	Нитрат целлюлозы (пироксилин)	$\left[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{ONO}_2)_x \right]_n$ $x = 0-3 \quad n = 150-300$	Бризантные ВВ и пороха (метательные ВВ)	Для изготовления дымного пороха и ракетных то
3	Диэтиленгликольди-нитрат	$\begin{array}{c} \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{NO}_2 \quad \quad \quad \quad \quad \text{NO}_2 \end{array}$	Бризантные ВВ и пороха (метательные ВВ)	Для изготовления дымного пороха и ракетных то
4	Тетранитропента-эритрит (ТЭН)	$\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$	Бризантные ВВ и пороха (метательные	Для изготовления наторов, детон ных шнуров, за

Продолжение таблицы 16

1	2	3	4	5
6	Тетразен	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{HN} \\ \parallel \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{N}=\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array}$	Иницирующее ВВ	Для малых зарядов в капсюлях-детонаторах и воспламенителях
7	Тринитротолуол (тротил, тол, ТНТ)		Бризантное ВВ	Основное ВВ для боеприпасов (снарядов, мин, торпед, ракет и др.) и для взрывных работ (шашки).
8	Тринитробензол		Бризантное ВВ (мощнее тола)	В боеприпасах (снарядов, мин, торпед, ракет и др.) и для взрывных работ (шашки).

1	2	3	4	5
10	Гексоген		Бризантное ВВ (мощнее тола)	С добавлением фтизаторов (парафин, воск и др.) применяется в боеприпасах и при земляных работах.
11	Октоген		Термостойкое бризантное ВВ	Для взрывных работ при высоких температурах в неблагоприятных условиях (глубоководных скважинах, при работе в доменных печах). Смесь с тротилом (октогеном) – компонент для изготовления твердых ракетных двигателей.

Пиротехнические составы находят широкое применение в военных целях: дымовые, осветительные, сигнальные, трассирующие составы. Интересной разновидностью являются противогорадовые составы. Они предназначены для предотвращения выпадения града, а также для вызывания искусственного дождя, рассеивания облаков и туманов и других воздействий на атмосферные процессы [331]. Основным компонентом таких составов является льдообразующее вещество, главным образом иодид серебра. Его содержание составляет 0,4-2 %. Кроме того, состав содержит до 60 % окислителя (обычно перхлората аммония), до 20 % горючего (обычно фенолформальдегидной смолы) и различные добавки. При введении противогорадового состава в переохлажденное облако («засев») образуется большое количество центров кристаллизации. На них образуются ледяные кристаллы, которые поглощают жидкую влагу из облака. В результате в градовых облаках образуются мелкие градины, успевающие растаять в подоблачном слое. В дождевых облаках стимулируется образование крупных капель с последующим выпадением в виде искусственного дождя в нужное время и в нужном месте. В слоистых облаках и туманах происходит «съедание» мелких облачных капелек, и появляются просветы.

7.8. Отравляющие вещества и их уничтожение

Отравляющими веществами (ОВ) называются очень токсичные (ядовитые) соединения, которые применяются в химических боеприпасах и являются основой химического оружия. Некоторые ОВ приведены в таблице 17. Воздействие ОВ на человека может происходить через органы дыхания или зрения, через кожу, при приеме отравленной пищи и воды, при ранениях зараженными осколками и т.д. В зависимости от характера действия на человека бывают смертоносные ОВ, или ОВ для вывода из строя на длительное время (так называемые «инкапситанты»), или ОВ кратковременного воздействия («ирританты»). Кроме того, ОВ бывают стойкие и нестойкие. К нестойким

относят легколетучие ОВ, пригодные для кратковременного заражения воздуха. Стойкими являются малолетучие ОВ, предназначенные для длительного заражения поверхностей. Впрочем, эта классификация устарела. К настоящему времени созданы настолько токсичные и стойкие ОВ, что они заражают и поверхности, и воздух. Такие ОВ относятся к оружию массового уничтожения людей.

Токсичными являются даже очень малые концентрации ОВ. Например зоман (см. таблицу) вызывает смертельный исход при вдыхании в течении одной минуты зараженного воздуха при концентрации ОВ, равной 0,02 миллиграмма на литр. Смерть от заражения ви-газом происходит при впитывании через кожу всего лишь 10 миллиграммов этого вещества.

Смертоносные ОВ вызывают общее отравление организма. Некоторые ОВ (иприт, люизит) оказывают преимущественно кожно-нарывное действие, но при больших дозах и они могут приводить к смертельному исходу. Фосфорсодержащие ОВ характеризуются, главным образом, нервно-паралитическим действием — потерей зрения, параличами и пр. Ирританты вызывают раздражающее и слезоточивое действие, инкапаситанты — чаще всего поражают психику и нервную систему. Основу существующего запаса смертоносных ОВ составляют зарин, ви-газ и иприт.

Вслед за появлением химического оружия разрабатывались средства защиты человека от действия ОВ. Это — противогазы, спецодежда и antidоты (лекарственные средства). Появились и способы дезактивации (дегазации) кожных покровов, боевой техники, сооружений и местности. Были созданы и приборы, в том числе автоматического действия, указывающие на наличие ОВ в воздухе и на поверхностях.

Самая лучшая мера для сохранения мира и безопасности — запрещение производства, хранения и применения оружия массового уничтожения, в том числе и химического. В 1972 году принята Международная конвенция о запрещении разработки, производства и накопления запасов биологического и химического оружия. Участниками этой конвенции являются более 100

стран. В связи с этим особенно важно разработать и применить на практике безопасные методы уничтожения ОВ. Некоторые из таких методов указаны в таблице 17. Поскольку в мире накоплены большие запасы ОВ, их уничтожение является экономически сложной, трудоемкой и дорогой проблемой. Требуется строительство предприятий, позволяющих уничтожать ОВ достаточно быстро, полностью, без опасных последствий для окружающей среды и для самих работников этих предприятий. «Холодная война» оставила тяжелое наследство. Для его преодоления необходимо время. Поэтому молодому поколению еще приходится изучать это наследство и включаться в работу по его преодолению, с учетом всей сложности международной обстановки, включая борьбу с международным терроризмом.

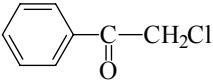
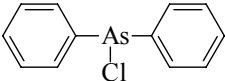
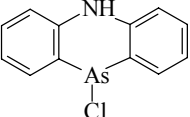
Таблица 17. Некоторые отравляющие вещества [332-334]

Название	Структурная формула	Характер действия	Способ защиты	Способ уничтожения
1	2	3	4	5
Синильная кислота	HCN	Легколетучее смертоносное ОВ (для кратковременного заражения воздуха).	Противогаз	Рассеивается в атмосфере. Нейтрализуется растворами щелочей.
Хлорциан	ClCN	Легколетучее смертоносное ОВ (для кратковременного заражения воздуха).	Противогаз	Гидролиз щелочью.
Фосген	COCl_2	Легколетучее смертоносное ОВ (для кратковременного заражения воздуха).	Противогаз	Гидролиз щелочью.
Дифосген	$\text{CCl}_3\text{OCOCCl}$	Смертоносное ОВ (менее летучее, чем фосген).	Противогаз	Гидролиз щелочью.
Иприт	$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$	Стойкое смертоносное ОВ кожно-нарывного, раздражающего действия.	Противогаз, средства защиты	Окисление хлоритами.

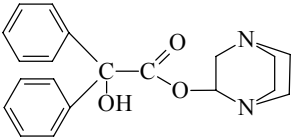
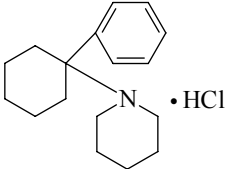
Продолжение таблицы 17

1	2	3	4	5
Табун	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{NC}-\text{P} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	Смертоносное ОВ нервно-паралитического действия.	Противогаз, средства защиты кожи, при поражении – антидоты.	Разложение щелочными растворами
Зарин	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C}-\text{P} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Смертоносное ОВ нервно-паралитического действия.	Противогаз, средства защиты кожи, при поражении – антидоты.	Разложение щелочными растворами
Зоман	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C}-\text{P} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{CH} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Смертоносное ОВ нервно-паралитического действия.	Противогаз, средства защиты кожи, при поражении – антидоты.	Разложение щелочными растворами
Ви-газ		Смертоносное ОВ нервно-паралитического действия.	Противогаз, средства защиты	Разложение щелочными растворами

Продолжение таблицы 17

1	2	3	4	5
Хлорацето- фенон		Ирритант (преимущественно слезоточивое и раздражающее действие).	Противогаз	Гидролиз кипячения но-спиртовых растворах чей.
Дифенилхлорарсин		Ирритант (преимущественно слезоточивое и раздражающее действие)	Противогаз	Щелочной ролиз.
Адамсит		Ирритант (преимущественно слезоточивое и раздражающее действие)	Противогаз	Щелочной ролиз.

Окончание таблицы 17

1	2	3	4	5
Би-зет		Инкапаситант (психотропное ОБ)	Противогаз, средства защиты кожи.	Гидролиз чами.
Фенциклидин		Инкапаситант (психотропное ОБ)	Противогаз, средства защиты кожи.	Гидролиз термическое уничтожение

Глава 8

ПРОДУКТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В НАНОХИМИИ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Не хотелось заканчивать книгу на столь минорной ноте, как отравляющие вещества, пусть даже отжившие свой век. Тем более, что им на смену приходят вещи куда более гуманные и интересные. Последние 10-15 лет ознаменовались бурным развитием новых направлений в науке и технике — нанохимией и нанотехнологией. Предметом изучения и применения здесь стали наноразмерные^{*)} объекты (атомы, молекулы, их ассоциаты, наночастицы, наноматериалы, наноприборы и наноустройства). Возникают новые научные отрасли, такие, как супрамолекулярная химия, нанобиология, наноэлектроника и т.д. Лидирующее положение в них пока принадлежит США, Англии, Германии, Японии. Но к этим новым направлениям уже подключились отечественные научные школы и заинтересованные предприятия.

Важно отметить, что рассматриваемые новые направления являются междисциплинарными, т.е. находятся на стыке наук. Это объясняется, во-первых, тем, что получение и исследование столь малых объектов возможно лишь при объединении достижений и методов различных научных дисциплин. Во-вторых, результаты и достижения нанохимии и нанотехнологии являются по сути междисциплинарными. Они используются во многих науках и сферах деятельности людей: в химии, физике, механике, медицине, материаловедении, машиностроении, электронике, оптике и т.д. Успехи нанотехнологии еще раз показывают, какие выдающиеся открытия и технические новшества рождаются на стыке наук.

^{*)} Нанометр равен 10^{-9} метра.

8.1. Методы получения и исследования наночастиц

Для получения наночастиц органических веществ используются, естественно методы органического синтеза, а для получения неорганических наночастиц — методы неорганического синтеза. Наряду с обычными химическими синтезами, применяются специальные химические и физические методы: «золь-гель»-метод, криохимический метод, получение в плазме электрической дуги или при облучении лазером, электрокоррозионный метод, ударно-волновой синтез, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механический и механохимический методы с применением высокоэффективных шаровых мельниц и др. При получении наночастиц приходится одновременно решать проблему их сохранения (стабилизации) во избежание самопроизвольного укрупнения. Чаще всего это достигается применением тех или иных химических стабилизаторов. Более подробно о методах получения наночастиц можно прочитать в обзорных монографиях [364, 365].

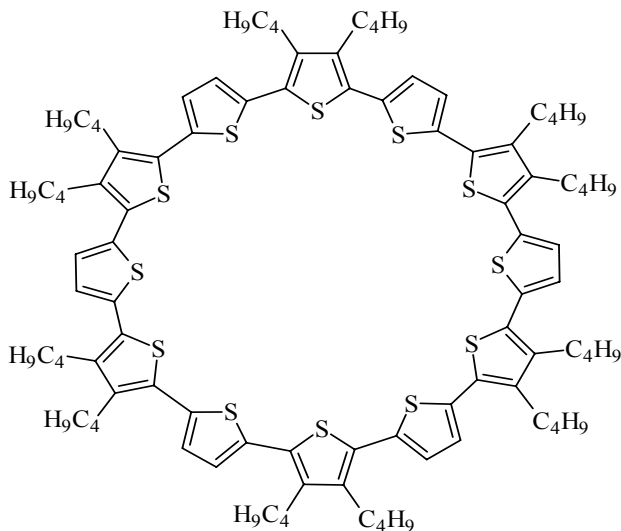
Для исследования наночастиц применяются современные методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, зондовой микроскопии, рентгенографии, дифракции нейтронов, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, масс-спектрометрии, электронно-оптические методы и др. Некоторые из перечисленных методов позволяют не только изучать наночастицы, но и манипулировать ими с целью создания различных наноматериалов и наноразмерных (молекулярных) устройств. К числу наиболее эффективных современных методов относится метод зондовой микроскопии. Применение в этом методе новейших атомно-силовых микроскопов дает возможность достигать субнанометрового разрешения (порядка 10^{-2} нм).

8.2. Виды наночастиц

В несколько более широкой трактовке по сравнению с общепринятой, известны следующие наноразмерные частицы: крупные молекулы органических макроциклических соедине-

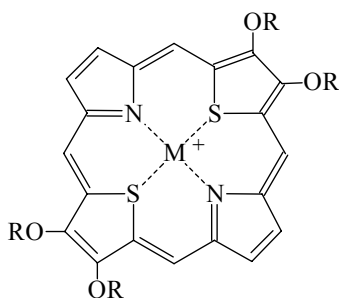
ний; необычные макроциклические структуры (катенаны, ротаксаны, узлы); молекулы полимеров и дендримеров; фуллерены, нанотрубки и наночастицы иной формы; всевозможные комбинации из нанотрубок, фуллеренов и других наночастиц; ансамбли наночастиц.

Органические макроциклы. Такие циклические молекулы содержат необычайно большое количество звеньев. Например, в 1982-1987 г.г. методом ступенчатого синтеза были получены олигометиленовые циклы $(CH_2)_n$, где n доходило почти до 300 единиц. За этим последовали синтезы многих других, более сложных макроциклов (см., например, обзор [366]). Среди них — полифениленовые, полиацетиленовые, порфириновые, олиготиофеновые, краун-эфирные и другие макроциклы. В качестве примера ниже показан олиготиофеновый макроцикл. Он был впервые описан Крёмером и Фурманом с сотрудниками [367] и представляет интерес для получения синтетических металлов и молекулярных устройств на их основе.



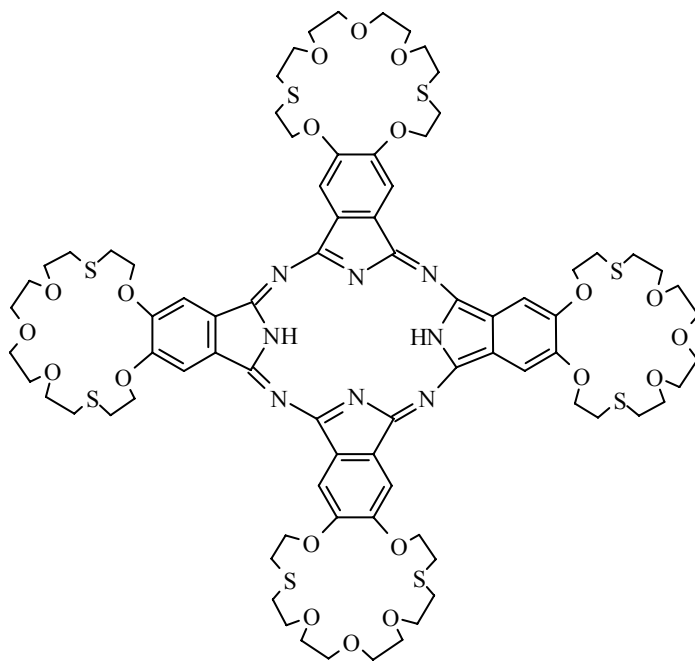
Олиготиофеновый макроцикл

На химическом факультете технологического института в Бомбее (Индия) синтезированы новые тиапорфириновые циклы [368]. Такие тиапорфирины интересны в качестве полидентатных лигандов для ионов металлов. Комплексы этого типа представляют большой интерес, поскольку находят применение при выделении ионов металлов из гидрометаллургических растворов, при химической очистке сточных вод, при химическом анализе металлов и т.д.



Тиапорфирин, координированный с ионом металла

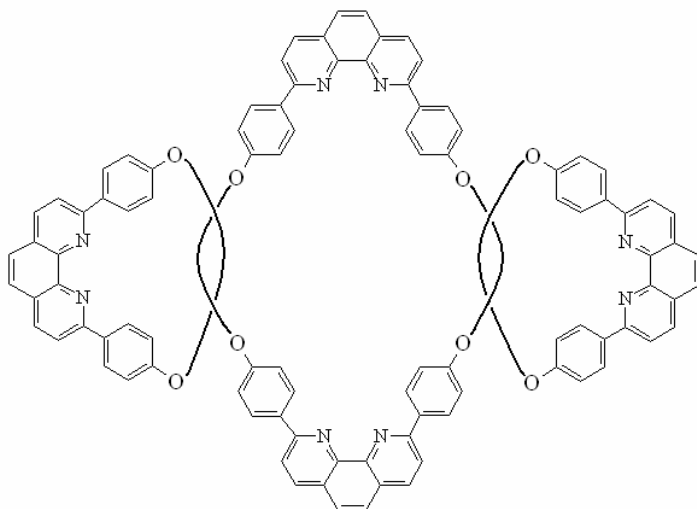
Синтезированы и более сложные циклические молекулы. Например, получены новые фталоцианины, периферийно конденсированные с четырьмя 21-членными дитиакраун-эфирными макроциклами [369]. Такие молекулы способны «захватывать» путем координации сразу несколько ионов металлов, или несколько нейтральных молекул, способных образовывать водородные связи, или тех и других. В зарубежной литературе получило распространение образное название таких комплексов *host-guest* («хозяин-гость»). «Гостем» является центральный атом или нейтральная молекула, а «хозяином» - макроциклический лиганд.



Фталоцианин, конденсированный с дитиакраун-эфирами

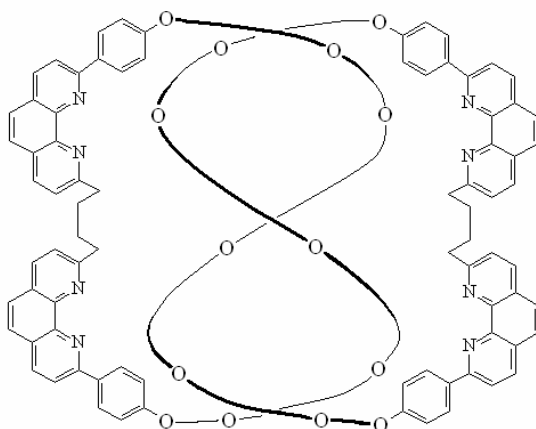
Такие сложные макроциклические наносистемы и их комплексы уже похожи на природные структуры. Например, синтезированные в работе [369] фталоцианин-тиаakraунэфирные макроциклы и их комплексы с металлами используются в качестве моделей для исследования процессов фотосинтеза.

Катенаны и родственные структуры. К настоящему времени синтезированы очень интересные макроциклические структуры — катенаны, ротаксаны, узлы и др. В этих молекулах между двумя и более фрагментами может вообще не быть химической связи: они могут быть связаны чисто механически, сцеплены подобно звеньям в цепи (катенаны).



Пример двойного катенана

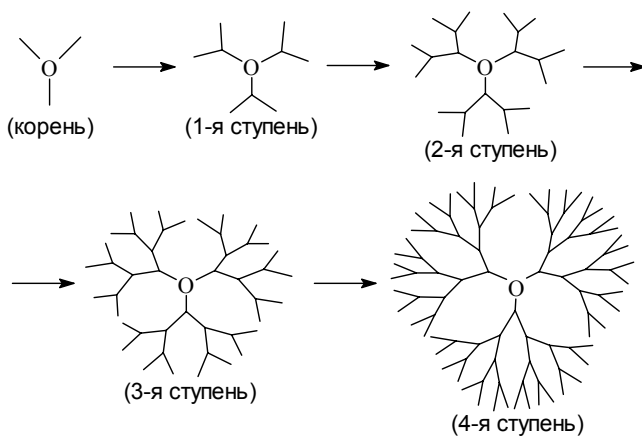
В других случаях фрагменты большой циклической молекулы оказываются скрученными (узлы).



Пример узла

Еще пример — продетая сквозь макроцикл линейная цепочка с объемными функциональными группами на концах, не позволяющими цепочке выскользнуть из кольца (ротаксаны). Названные структуры изучаются новой отраслью химической науки — супрамолекулярной химией [370]. Предметом ее исследования являются межмолекулярные взаимодействия, особые взаимодействия между фрагментами очень больших (супермолекулярных) структур, природа связи в ансамблях наночастиц и т.п.

Дендримеры. Больших успехов достигла и химия высокомолекулярных соединений. Наряду с обычными полимерами линейного и разветвленного строения, появились высокомолекулярные структуры нетрадиционного типа - дендримеры, а также продукты их дальнейшей полимеризации (дендритные полимеры). Дендример внешне напоминает крону дерева, вырастающего из одного корня (англ. *dendritic* — древовидный). В молекуле дендримера присутствует реакционный центр (корень), от которого отходят всё более разветвляющиеся молекулярные цепочки (дендроны). Синтез дендримера можно осуществить постадийно, как показано ниже.



Упрощенная схема синтеза дендримера

Он осуществляется из одного реакционного центра путем ступенчатого наращивания разветвленных цепочек с концевыми функциональными группами. В итоге, через ряд стадий роста, получается молекула дендримера с очень высокой разветвленностью. Она похожа по форме на шарик или на клубок. Так построены сложные молекулы многих белков и белковых микроорганизмов, например, вирусов.

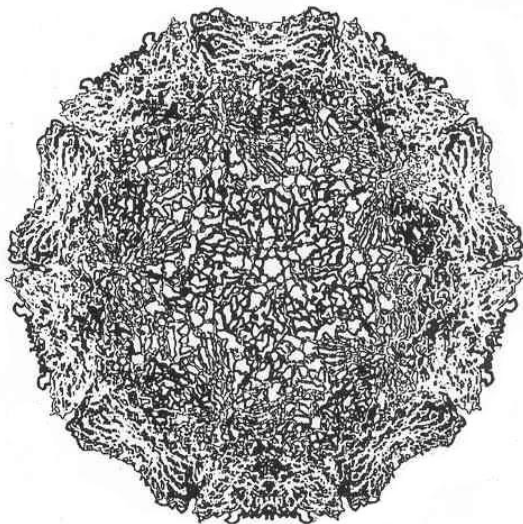
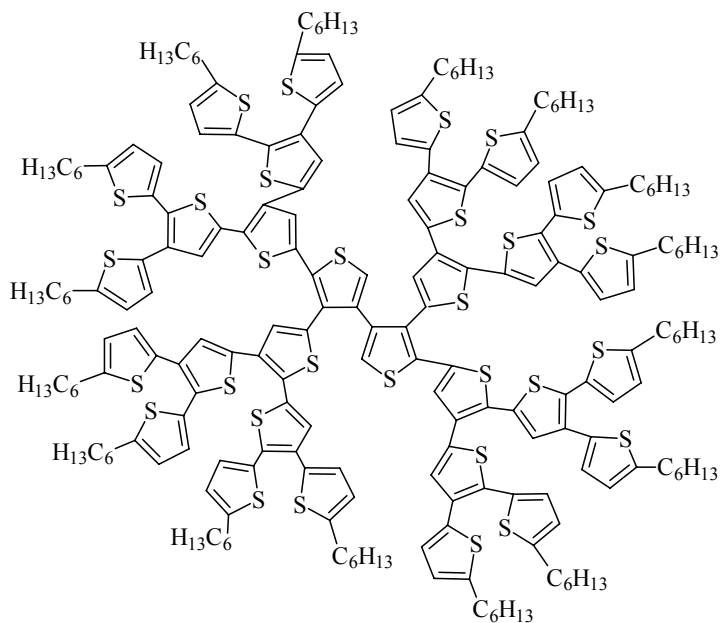


Схема вируса

Первые дендримеры были синтезированы в 1985 году в США, почти одновременно в лабораториях профессора Мичиганского университета Дональда Томалья [371] и профессора университета штата Луизиана Г.Р. Ньюкома [372]. Из многих известных к настоящему времени дендримеров ниже показано строение алкилзамещенного тιοфенового дендримера.

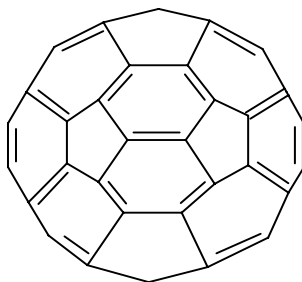


Тиофеновый дендример

Он синтезирован на химическом факультете университета Алабамы в Бирмингеме (США) [373] и интересен для получения комплексов металлов, органических проводников электрического тока и других перспективных объектов нанохимии и нанотехнологии. Более подробные сведения о дендримерах можно почерпнуть из обзоров, опубликованных профессором Мейджером с сотрудниками из Технологического института в Эйндховене (Нидерланды) [374] и профессорами Томалья и Фрехе [375]. Недавно описано получение дендритных звездообразных полимеров путем метатезисной полимеризации циклоолефинов [376]*). Дендримеры представляют большой практический интерес для развития новых перспективных направлений в нанохимии и нанотехнологии.

*) О циклоолефинах см. монографию: Фельдблюм В.Ш. Синтез и применение непереломных циклических углеводородов. — М., 1982; О метатезисной полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла см. статью: Маковецкий К.Л.. Химическая энциклопедия. Т.3. 1992. С.56.

Фуллерены и другие наночастицы. Крупным достижением нанохимии стали получение и идентификация фуллерена, который является четвертым аллотропным видоизменением углерода (после алмаза, графита и карбина). Свое название фуллерен получил по фамилии американского архитектора Ричарда Фуллера (1895-1983), сконструировавшего купол павильона США на выставке в Монреале в 1967 году в виде сочлененных пяти- и шестиугольников. Молекула фуллерена C_{60} по форме напоминает футбольный мяч, откуда другое название фуллерена — «футболлен».

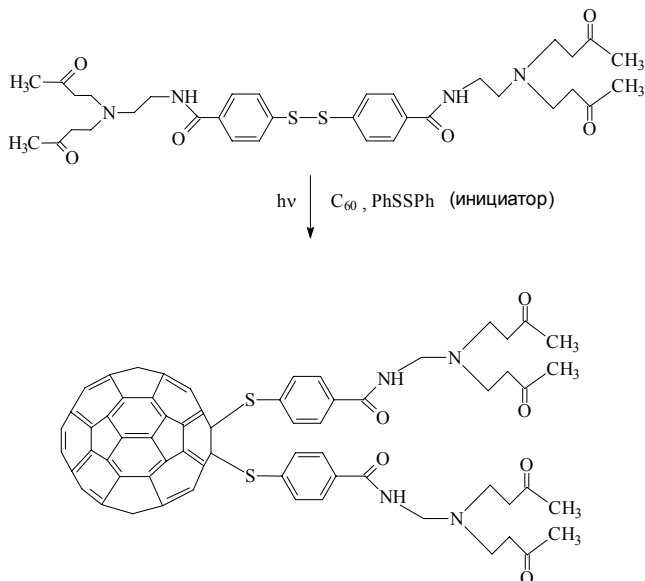


Фуллерен C_{60}

Впервые фуллерен был идентифицирован в 1985 году английским ученым Крото с сотрудниками в углеродной плазме, образующейся под воздействием мощного лазерного излучения на твердую графитовую мишень [377]. В 1990 году Кретчмер и Хоффманн с сотрудниками получили твердый фуллерен C_{60} [378]. Они выделили его из сажи, образующейся при распылении углерода в электрической дуге между двумя угольными электродами.

Будучи непредельным, фуллерен способен к реакциям присоединения с органическими и неорганическими молекулами. В частности, получены простейшее водородное соединение фуллерена $C_{60}H_2$, аддукты фуллерена с галогенами, комплексы с металлами и др. Особый интерес представляет присоединение к фуллерену органических молекул с функциональными группами. В 2003 году в университете Окаямы (Япония) методом УФ-облучения в присутствии дифенилдисульфида в качестве

инициатора было осуществлено присоединение к фуллерену молекулы дисульфидного дендримера [379]:



«Прививка» дендримера к фуллерену

Это — лишь один из многих примеров функционализации фуллеренов, осуществленных за последние годы. Это направление открывает широкие возможности для нанотехнологий.

Получены и другие углеводородные наночастицы, родственные фуллерену, но отличающиеся от него по форме и строению. В 1991 году японский ученый Ииджима получил углеродные нанотрубки [380]. Принято считать, что они образуются путем сворачивания в бесшовные трубки графитовых плоскостей при высоких температурах. Методы получения, строение и свойства углеродных нанотрубок описаны в обзоре [381].

Синтезированы и комбинированные наночастицы. Так, установлена возможность заполнения внутренних полостей нанотрубок фуллеренами, бором, иодидом калия и т.д. Это похоже на ротаксаны, но в миниатюре. Для таких сложных наночастиц даже разработана своя номенклатура, например $C_{60}@NT$ означа-

ет «фуллерен C_{60} внутри нанотрубки» (здесь и наименование объекта, и его адрес - совсем как в электронной почте).

Кроме углеродных, получены и разнообразные неуглеродные (неорганические) нанотрубки. Описаны нанотрубчатые нитриды углерода и бора, сульфиды, селениды, галогениды и оксиды переходных металлов (см. обзор [382]). Среди полученных в последние годы наночастиц есть наносферы, наностержни, нанопроволоки, нановолокна, наноленты, нанопленки, нанолювицы и др.

Новое развитие получает и химия наноразмерных «алмазоподобных» молекул наподобие адамантана. Уже открыто около 12 различных фрагментов, имеющих до 39 (а не 10, как у адамантана) атомов углерода. Ученые нефтяного концерна «Шеврон-Тексако» обнаружили такие алмазоподобные наночастицы в сырой нефти Мексиканского залива [383]. Они характеризуются типичной кристаллической решеткой алмаза и присущей такой решетке твердостью и устойчивостью. Сообщается, что такие структуры представляют собой интерес для нанотехнологии. С помощью химической модификации из них можно получать новые наноустройства для микроэлектроники, а также новые лекарственные средства [384].

Ансамбли. Индивидуальные атомы весьма реакционноспособны и стремятся соединиться в молекулы, или в наночастицы, или в ансамбли наночастиц. Процессы самопроизвольного формирования наночастиц и ансамблей из отдельных атомов и молекул изучаются супрамолекулярной химией и рассматриваются как самосборка (самоассоциация, самоорганизация) атомов. Ансамбли могут включать как сами наночастицы, так и стабилизирующие защитные слои. Экспериментальное исследование самосборки часто проводят на примерах наночастиц золота и серебра, а в качестве стабилизаторов обычно используют алкантиолы ввиду высокого сродства этих металлов к серосодержащим функциональным группам.

Синтез металлических наночастиц, защищенных от дальнейшего укрупнения монослоями протекторов, практически важен в связи с проблемой создания новых электронных наноприборов. Наиболее подробно изучены методы получения ансамблей частиц золота, стабилизированных гексантиолом, гександи-

тиолом, додекантиолами и др. Изучается влияние различных факторов, в том числе различных видов облучения (включая лазерное), на форму и размеры наночастиц золота (см., например, [385]). Интересное сообщение [386] было сделано на Десятом Международном симпозиуме по люминесцентной спектроскопии в Гренаде в июле 2002 года. Авторы изучали регулируемый синтез и люминесцентные свойства наночастиц золота в системе с додецилсульфонатом натрия в качестве стабилизатора. Авторами разработан метод получения коллоидного раствора стабилизированных наночастиц золота в воде со средним диаметром наночастиц 5-14 нм. Рассмотрено применение такого раствора в качестве аналитического реагента для ускоренного анализа белков, состоящих из серосодержащих аминокислотных фрагментов^{*)}. Для разработки практически важных композиционных наноматериалов представляет интерес работа [387], в которой получена композиция, содержащая наночастицы никеля в эластичной матрице сульфированного цис-1,4-полибутадиенового каучука.

Существует важное различие между самосборкой в неживой и живой природе. Рост кристалла ограничен только наличием исходных компонентов и принципиально не ограничен размером: кристалл может быть и больше, и меньше. Рост живого организма (например, вируса) останавливается по достижении строго определенного размера. Механизм такой остановки — интересная и до конца не разгаданная загадка. С самосборкой тесно связано понятие молекулярного распознавания, когда отдельные фрагменты молекул «распознают» друг друга, благодаря комплементарности (взаимному соответствию) своих размеров, формы, способности образовывать водородные связи и т.п. В живой природе при взаимодействии энзима и субстрата действует принцип молекулярного распознавания, который в зарубежной литературе называют принципом *key-lock* («ключ-замок»). Этот принцип сегодня используется, например, для высокоселективного синтеза всё более сложных молекул и моле-

^{*)} В этой работе заинтриговывает уже сама идея: известна «серебряная» вода, а теперь появилась и «золотая»!

кулярных ассоциатов, как встречающихся в природе, так и ранее в природе не существовавших.

Еще одним примером молекулярного распознавания является образование уже упоминавшихся комплексов типа «хозяин-гость». Эти комплексы устойчивы за счет нескольких типов связи — координационной, если «гость» представляет собой ион металла, или водородной, если «гость» вода.

Использование молекулярного распознавания, принципа «ключ-замок» и комплексов типа «хозяин-гость» открывает возможность управления составом, молекулярным и кристаллическим строением продуктов синтеза, регулирования хода биохимических реакций. Важную роль процессы молекулярного распознавания и принцип комплементарности играют в реакциях, которые осуществляет сама природа. Пример — процесс репликации дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), где распознавание типа аминокислотного фрагмента белковой молекулы приводит к формированию двойной спирали ДНК, лежащему в основе передачи наследственных свойств.

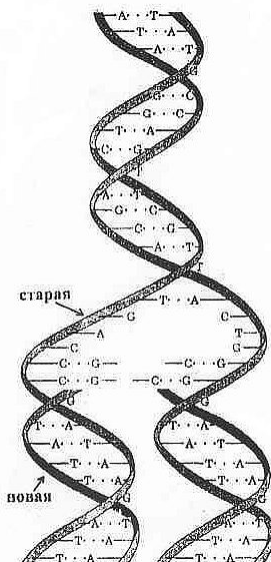


Схема репликации ДНК

8.3. Применение нанотехнологий

Трудно назвать другую область науки и техники, которая развивалась бы столь же стремительно, как нанохимия и нанотехнология. На международной конференции в Австралии в июле 2000 года следующим образом были расставлены акценты в развитии этой области: фуллерены; углеродные нанотрубки и композиты; органические тонкие пленки и мультислои; фотоника на основе молекулярных объектов; фотоприемники и солнечные источники тока; органические магнетики [388]. За прошедшие 6 лет можно констатировать, что перечень приоритетов и перспективных направлений в рассматриваемой области стал намного шире.

Научно-исследовательская программа стран Европейского Союза на 2003-2006 г.г. имеет бюджет 17,5 млрд. долларов. Важнейшими направлениями исследований и разработок признаны геномная инженерия и биотехнология, наноматериалы и нанотехнология, изучение космоса, качество и безопасность пищевых продуктов, экологически безопасное производство энергии [389]. Подчеркивается, что нанотехнология способна уже в следующем десятилетии оказать определяющее влияние на то, «как мы моем, чистим и едим». Уже сегодня нанотехнологии применяются в пищевой промышленности, а также в производстве моющих и чистящих средств [390].

В швейцарском журнале «Покрывает» напечатана статья под симптоматическим заголовком «маленькие частицы — большие достижения» [391]. Сообщается, что на проходившем в мае 2003 года во Франкфурте-на-Майне (Германия) заседании Международного Форума технических инноваций рассматривались вопросы применения нанотехнологии для изготовления сенсоров, биологически активных веществ, различных материалов, медикаментов, катализаторов и пр. Отмечалось лидерство США, Германии и Японии в разработке и применении нанотехнологий. По сообщениям зарубежной печати, рынок новых материалов из наночастиц возростал в 2001-2005 г.г. с 550 до 900 млн. долларов в год, т.е. в среднем на 13 % ежегодно. К разработке и применению нанотехнологий подключился и Китай. Сообщалось о разработке Институтом химии Академии Наук КНР в

Пекине новых наноматериалов. Было решено открыть Национальный научный нано-технологический центр в Пекине с пятилетним фондом около 300 млн. долларов [392]. В рамках настоящей книги мы можем лишь кратко коснуться основных направлений разработки и применения нанотехнологии.

Новые материалы. Фуллерены и нанотрубки пригодны для использования в качестве наполнителей для композитов, адсорбентов, источников тока и т.д., которым эти наночастицы придают новые ценные свойства. Из полиметилметакрилата, наполненного ориентированными нанотрубками, получены очень прочные волокна [393]. Но еще более перспективным эти авторы считают использование нанотрубок для изготовления сверхминиатюрных электронных устройств, эмиттеров электронов в источниках тока, зондов микроскопов, сенсоров.

В США разрабатывается технология получения сверхтонких металлических покрытий. Для их получения раствор соли металла смешивают с раствором дендримера. При этом ионы металла входят в полости дендримера. Последующее восстановление соли внутри дендримера дает металлические наночастицы-кластеры размером 10-250 атомов. На заключительной стадии распределяют полученную систему металл-дендример на покрываемой поверхности и удаляют дендримерный «каркас».

Описан новый класс объёмных гидрогелей с мезоскопической кристаллической структурой, представляющих собой ковалентно связанные самоорганизованные наночастицы гидрогеля. Ковалентная связь обеспечивает структурную стабильность гидрогеля, а самоорганизация — кристаллическую структуру. Последняя, дифрагируя свет, приводит к окраске гидрогеля. В результате получают новые материалы, содержащие 97 % воды и обнаруживающие радужность (подобно опалу), но являющиеся мягкими и гибкими (подобно желатине). Такие материалы найдут широкое применение [394].

Дрезденский центр по нанотехнологии (Германия) разработал способ нанесения на жесткие диски, предназначенные для хранения информации в компьютерах, твердых и плотных покрытий на основе алмазоподобных наночастиц углерода. Такие покрытия обладают рядом преимуществ перед традиционными [395].

В Корнельском университете (США) с помощью нанохимии создан уникальный прозрачный материал для микроэлектроники. Он похож на керамику, но гибок и устойчив к многократным нагрузкам [396].

В ИХФ РАН имени Н.Н. Семёнова (Москва) изучено применение наноматериалов в качестве компонентов высокоэнергетических конденсированных систем. Проведено формирование наночастиц нитрата аммония и гексогена, на основе которых получен нанокompозит, содержащий наночастицы обоих веществ [397].

Опубликован обзор [398] по проблеме перехода от самоорганизующихся полимеров к наногибридам и биоматериалам. Как считают авторы, взаимодействие физики и супрамолекулярной химии открывает новые возможности получения неорганических, органических и биологических структур, а также их интеграции в функциональные материалы для применения в медицине и генной инженерии.

В статье [399] дан обзор содержания четырех книг по наноматериалам: «Полимерные нанокompозиты — синтез, характеристика, моделирование», Вашингтон, 2002; «Углеродные нанотрубки и структуры в новых материалах 21-го века», изд. Кембриджского университета, Кембридж — Нью-Йорк, 2002; «Фуллерены и композиты на их основе», Берлин — Нью-Йорк, 2002 и «Прогресс в области коллоидов и полимеров», Берлин — Нью-Йорк, 2002. Эти книги можно рекомендовать для более подробного ознакомления с новыми материалами на основе достижений нанохимии и нанотехнологии.

Биология и медицина. Внедрение нанохимии и нанотехнологии в биологию и медицину идет в направлении синтеза и применения комбинированных систем, состоящих из наночастиц металлов и ДНК, пептидов, олигонуклеотидов и т.д. Идет интенсивный поиск методов введения искусственных биоматериалов в живые клетки. Один из методов основан на электро-распылении частиц металла в жидких биоматериалах [400]. При этом металл проникает в клетки. Это открывает новые возможности для генной терапии.

В качестве новых контрастных материалов для магнитно-резонансных исследований предложено применять наночастицы

гадолиния диаметром около 100 нм. Такие частицы способны проникать в кровеносные сосуды. Это может быть использовано для получения высококачественных изображений сердца и сосудов желудочно-кишечного тракта. В швейцарском журнале «Химия» напечатана статья под заголовком: «Нанотехнология в медицине — из лаборатории в практику» [401]. Отмечается, что разработки в этой области пока не вошли в широкую клиническую практику, но уже имеется много интересных проектов. Фуллерены, нанотрубки, наносферы и другие наночастицы способны повышать качество имплантантов — биосовместимость, механическую прочность, срок службы и др. Они могут стать в некоторых случаях очень важными, например, для искусственных клапанов сердца. Новые иммунологические тесты с помощью наноматериалов могут существенно улучшить диагностику. Полимерные наноразмерные капсулы могут быть использованы для доставки лекарственных веществ непосредственно в больные ткани и органы. Таким новым носителям для селективной доставки лекарственных средств в организм человека посвящены статья [402] и патентная заявка [403]. Фирма «Когнис Дойчланд» (Германия) патентует в ЕПВ нанокапсулы со средним диаметром от 10 до 5000 нм, включающие матрицу из воска или текстильного волокна и активного вещества. К активным веществам относятся косметические или фармацевтические вещества, а также и огнезащитные средства. Последние позволяют применять новые капсулы не только в медицине, но и в качестве текстильно-вспомогательных средств [403].

Наноматериалы оказались перспективными и для зубоврачебной практики. Запатентован способ получения наночастиц оксидов металлов с амфотерными свойствами (титана, олова, тантала, ниобия, индия), содержащих дополнительно фосфор-, сера- или кремний-функциональные группы и способных к сополимеризации с акрилатными мономерами. На основе таких функционализированных наночастиц, в сочетании с акрилатными или метакрилатными мономерами, получают нанокомпозиты, которые полимеризуются уже при комнатной температуре с образованием очень прочных твердых материалов, практически не имеющих усадки. Эти композиты находят применение в ка-

честве зубных цемента в стоматологии [404]. Немецкая фирма «Дентспли» запатентовала способ получения силиконовых наночастиц размером от 1 до 100 нм и их применение для изготовления высококачественных зубных пломб [405].

В заявке немецкой фирмы «Хенкель» описан новый светозащитный фильтр для отфильтровывания УФ-излучения в виде водной суспензии наночастиц. В частности, предлагается 5-20 %-ная водная суспензия частиц диаметром 10-500 нм. Изобретение предназначено для использования в косметике и медицине [406].

Охрана окружающей среды. Согласно сообщению немецкого журнала «Гальванотехника», на одном из предприятий фирмы «Форд» в Кёльне введена в эксплуатацию новая, самая современная установка для нанофильтрации по технологии «Форд» и «Хенкель» [407]. Установка предназначена для очистки сточных вод, содержащих тяжелые металлы. Такие водные стоки поступают с участка нанесения защитных покрытий на детали автомобилей — двери, капоты и крылья. Новая технология обеспечивает снижение на 20 % расхода химических реагентов в системе водооборотного цикла производительностью 6000 литров в час. Содержание никеля в шламе сточных вод сокращается почти на 100 %.

Французский «Информационный бюллетень по промышленной керамике» сообщает, что некоторые наноматериалы уже в настоящее время используются в катализаторах для очистки автомобильных газовых выхлопов, а также в фильтрах [408]. На примере дизельного двигателя, в наибольшей степени загрязняющего окружающую среду, рассмотрены уже внедренные разработки каталитических и фильтрующих систем с наноматериалами.

Наночастицы в катализе. Описано получение наночастиц платины, палладия, родия и иридия и их применение в каталитических реакциях гидрирования циклооктена, 1-додецена и орто-хлорнитробензола [409]. Для получения наночастиц соли металлов восстанавливали спиртами. Диаметры наночастиц составляли от 0,74 нм у иридия до 2,2 нм у палладия и платины. Наночастицы металлов стабилизировали сополимером

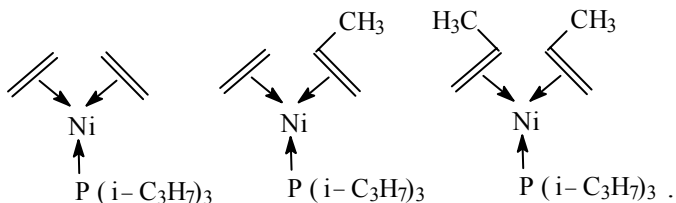
1-винилпирролидона с акриловой кислотой. Гидрирование орто-хлорнитробензола в орто-хлор-анилин при 57 °С протекало с селективностью 97,1 % при конверсии, близкой к 100 %.

Установлена возможность каталитического электрохимического (анодного) окисления СО в СО₂. Катализаторами-переносчиками электронов от СО к поверхности анода служили ансамбли наночастиц золота размером 2-5 нм, покрытые молекулами декантиолов [410]. Из-за своей химической инертности золото до недавнего времени мало интересовало химиков-катализаторов. Положение изменилось, когда ионы Auⁿ⁺ (где 1 ≤ n ≤ 3), закрепленные на поверхности цеолита, оказались активными катализаторами реакции H₂O + СО = Н₂ + СО₂ при температуре 60 °С [411].

Изучена циклотримеризация ацетилен в бензол на наночастицах Pd_n (1 ≤ n ≤ 30). Сделан вывод, что уже единичный атом Pd, а также частицы Pd₂ и Pd₃ катализируют реакцию циклотримеризации ацетилен при 27 °С [412]. Эти результаты позволяют по-новому взглянуть на пионерские исследования в области гомогенного катализа, выполненные 30-40 лет назад [413]. Уже тогда были в мягких условиях осуществлены гомогенно-каталитические реакции полимеризации, димеризации, тримеризации, изомеризации, гидрирования и др. Каталитические комплексы металлов в растворах в то время не называли наночастицами (этот термин стали использовать, когда появились методы измерения размеров частиц), хотя они уже были таковыми. К ним, с позиций современного знания, можно отнести каталитические системы Циглера-Натта для низкотемпературной полимеризации непредельных углеводородов в растворах, подробно рассмотренные в книге [414]. К наносистемам теперь можно отнести и впервые предложенные в нашей стране гомогенные каталитические системы низкотемпературной димеризации олефинов [415].

Необходимо отметить, что еще Карл Циглер обнаружил «никелевый эффект», т.е. каталитические свойства никеля в растворах. Он называл такой атомизированный никель «голым» или «коллоидным» [416]. Затем ученик Циглера и его последователь Гюнтер Вилке со своим сотрудником Бориславом Бо-

гдановичем синтезировали комплекс атомарного никеля с этиленом и изучили его каталитические свойства [417]. В нашей стране были впервые синтезированы смешанные комплексы никеля с этиленом, пропиленом и триизопропилфосфином [418]:



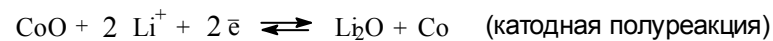
На этих комплексах, как на моделях, был изучен механизм низкотемпературной димеризации олефинов [419].

Интересно, что комплекс атомизированного палладия с трифенилфосфином, который сам по себе не является катализатором, приобретает исключительно высокую активность и селективность как гомогенный катализатор гидрирования цикlopентадиена в цикlopентен при кратковременном нагревании комплекса до 80-100 °C с последующим охлаждением в толуольном растворе [420]. В данном случае, в результате частичной термической диссоциации комплекса, толуольный раствор приобретал красно-коричневую окраску, оставаясь прозрачным в течение многих часов. Сегодня можно с уверенностью утверждать, что в работе [420] получался очень активный «коллоидный» палладий, стабилизированный оставшимся координированным трифенилфосфином. Такой раствор напоминает раствор «коллоидного» никеля, с которым работал К. Циглер.

Изложенное показывает, что наблюдаемое ныне активное «вторжение» наночастиц в катализ хорошо подготовлено предыдущими фундаментальными исследованиями, в том числе — выполненными в нашей стране.

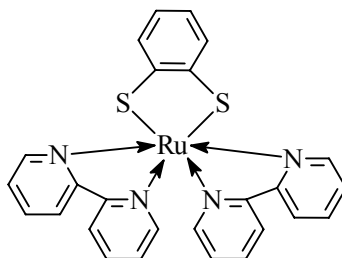
Новые источники электрического тока. Одна из насущных проблем науки и техники — создание более экономичных и экологически безвредных источников электрического тока. Наночастицы начинают применяться в литиевых электрических батареях и аккумуляторах. Изучалась возможность применения

наночастиц оксидов переходных металлов (CoO, NiO, FeO, CuO) размером 1-5 нм в качестве материалов для электродов литиевых батарей [421]. В таких источниках тока протекают следующие окислительно-восстановительные реакции:



Обратная реакция — химически необычная и энергетически невыгодная. Но авторы [421] связывают возможность ее протекания с участием наночастиц, т.е. с возрастанием электрохимической активности частиц при уменьшении их размера.

В Японии разработан миниатюрный топливный элемент, использующий в качестве электрода углеродные нанотрубки [422]. Замена активированного угля на пористый нанотрубчатый углерод повышает отдаваемую мощность элемента на 20 %. Намечены пути расширения использования нового наноматериала в миниатюрных источниках тока, встраиваемых в различные исполнительные устройства. Интересно и сообщение японского Национального института передовых технологий «АИСТ» («Advanced Industrial Science and Technology» — AIST) о разработке молекулярных солнечных батареек [423]. Для этой цели синтезированы комплексы рутения с такими лигандами, как дипиридил и дитиолы типа



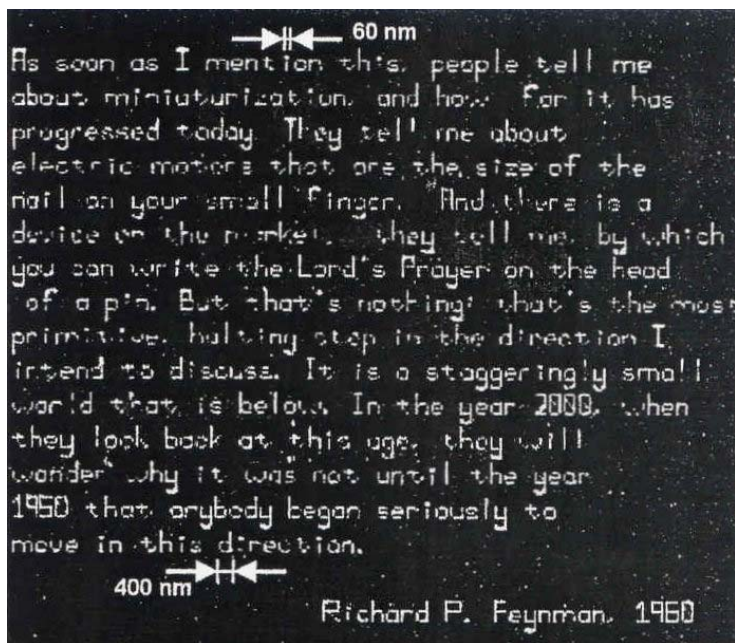
Такие комплексы пригодны для использования в качестве сенсibilizаторов нанокристаллических пленочных электродов из TiO_2 для солнечных источников тока.

Наноразмерные приборы и устройства. Создание наноприборов и наноустройств связано, прежде всего, с новыми мембранными технологиями. В Массачусетском технологическом институте (США) разработаны пленки-мембраны из дендримеров для разделения жидкостей и газов. Для этого синтезированы дендримеры с заданным размером внутренней полости, а к дендронам присоединены необходимые для адсорбции функциональные группы. С этой же целью проведены разработки по формированию пор в пластинке из нитрида кремния толщиной 500 нм, нанесенной на подложку из кремния [424]. Показано, что с помощью пучка ионов Ag^+ можно формировать отверстия размером от 1,8 до 60 нм. Эти результаты весьма важны для изготовления в будущем селективных мембран и различных наноустройств.

С той же целью продемонстрирована возможность прямого структурирования самоорганизованных монослоев наночастиц с помощью электронного луча. На поверхности кристалла кремния, модифицированного аморфным слоем Si_3N_4 , наносили самоорганизованный слой наночастиц (5,5 нм) золота, стабилизированных додекантиолом. Монослой подвергали воздействию электронного луча, который удалял с поверхности наночастиц молекулы додекантиола. «Оголенные» частицы смывали с подложки растворителем. В результате этих манипуляций на подложке формировалась структура, «нарисованная» электронным лучом [425]. Для иллюстрации возможностей этого и аналогичных методов приводим рисунок с текстом, написанным в 2002 году в США при помощи атомно-силового микроскопа. Текст нанесен молекулами меркаптанов на поверхность золота (ширина линии 60 нм, ширина буквы 400 нм).

Методом самосборки получены наночастицы, на которых сначала был образован слой из асенида галлия, а затем на нем методом избирательного травления с помощью зонда атомно-силового микроскопа были размещены нанопроволоки из арсенида индия. Длина, ширина и толщина нанопроволок имели типичные значения соответственно 50-300, 20-100 и 10-30 нм.

Оказалось, что полученные наноструктуры проводят электрический ток и могут быть использованы при изготовлении различных наноразмерных электромеханических устройств [426].



Текст, написанный молекулами меркаптанов на поверхности золота с помощью атомно-силового микроскопа.

К числу достижений относится и получение нового класса синтетических мембран, состоящих из пористой полимерной подложки на основе промышленного микропористого поликарбоната с цилиндрическими порами и ансамблями нанотрубок золота. Последние получали методом осаждения золота на стенках пор. Полученные нанотрубки золота имели размер порядка 1 нм. Свойствами таких нанотрубок можно управлять путем хемосорбции тиолов. В перспективе эта и другие разработки в данной области могут приобрести большое значение для развития мембранных технологий [427].

Особый интерес представляют наномеханические устройства на основе дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). Они раз-

работываются в университете Дортмунда (Германия). Не имея возможности комментировать в настоящей книге эти, в высшей степени интересные, разработки, рекомендуем читателю первоисточник [428].

Нанoeлектроника и молекулярные компьютеры. На смену нынешней микроэлектронике придет нанoeлектроника. По прогнозам через 20-25 лет вместо нынешних полупроводниковых кремниевых компьютеров будут работать молекулярные компьютеры. А через следующие 10-20 лет прогнозируют приход нового поколения компьютеров — квантовых и ДНК-компьютеров.

В молекулярных компьютерах вместо кремниевых чипов будут работать супермолекулы и супрамолекулярные ансамбли. Их получение и свойства изучаются органической и супрамолекулярной химией. Многие такие объекты можно с достаточным основанием назвать «интеллектуальными молекулами». Они могут существовать в двух состояниях, одно из которых обладает электрической проводимостью (в частности, здесь могут быть использованы ротаксаны). Перевод из одного состояния в другое можно осуществить под воздействием тепла, света, химических агентов, электрического и магнитного полей. Такие молекулярные переключатели — это, в сущности, будущие транзисторы молекулярных компьютеров. Их размеры будут на два порядка меньше самых маленьких нынешних. Это даст огромное (на десять порядков) повышение производительности. По прогнозам, будущий молекулярный компьютер может оказаться в 100 миллиардов раз эффективнее нынешнего.

В молекулярных компьютерах переключателями могут служить супермолекулы ротаксанов или катенанов, в качестве памяти будут применяться стабилизированные ансамбли наночастиц, а проводами станут нанотрубки или молекулы полимеров с сопряженными двойными связями (синтетические металлы). Рекомендуем читателю интересный обзор [429] по созданию одномолекулярных выпрямителей и других нанoeлектронных приборов, а также сообщение [430] с описанием нанотрубчатого устройства для электронной памяти.

В патентной заявке [431] описан способ связывания нанотрубки или фуллерена с полимером, желательно проводником

тока (например, полипиофеном), а также приборы для нанoeлектроники на этой основе. На конференции Международного электрохимического общества в Дюссельдорфе в сентябре 2002 года было сделано интересное сообщение о работе, выполненной в Институте по нанотехнологиям Тель-Авивского университета (Израиль), о химических процессах, применяемых в микро- и нанотехнологиях. В частности, рассмотрены такие новые и весьма перспективные разработки, как создание наноразмерных электрических контактов путем нанесения металлических покрытий на белки и биоматериалы [432].

Интересное исследование выполнено в Университете Клемсона (Южная Каролина, США), в котором показана возможность присоединения белков к углеродным нанотрубкам [433]. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что белки удалось прочно связать с нанотрубками, и при этом до 90 % связанного белка остается биологически активным. Этот принципиально важный результат прямо доказывает реальность создания молекулярных устройств путем интеграции искусственно полученных наночастиц с природными белками.

Создание молекулярных компьютеров откроет человечеству невиданные, поистине фантастические возможности. Человек научится вживлять эти сверхминиатюрные устройства в свои ткани и органы. Начнется широкое внедрение в организм датчиков и других приборов. Реальные очертания приобретет создание «искусственного интеллекта». Нынешний человек как биологический вид, конечно, им и останется. И всё же это будет уже другой человек. Будущий *homo sapiens* будет качественно отличаться от нынешнего за счет симбиоза с молекулярной электроникой, с другими продуктами высоких технологий, с Интернетом. Для будущего человека станет доступна вся информация, накопленная предками, её полностью оцифруют. В его распоряжении окажутся неограниченные резервы памяти, мощные технологии вычислений, обработки данных, надежные оценки и прогнозы. Новые технологии можно будет использовать и для коррекции психики, ограничения агрессии, блокирования боли, мобилизации сил и т.д. Не исключено, что, достигнув такого уровня, человек даже захочет и сможет решить проблему своего бессмертия.

Разумеется, всё это будет сопровождаться и социальными переменами. Будущее решающим образом зависит от того, сможет ли человечество совершить исторически своевременный поворот от конфронтации к сотрудничеству, сумеет ли использовать научные достижения исключительно на пользу, а не во вред самому себе. Чем действеннее и грандиознее инструменты воздействия на природу, появляющиеся в руках людей, тем выше их ответственность за своё будущее в нашем общем и единственном доме — на планете Земля.

8.4. Нанохимия и нанотехнология в Интернете

Приводим некоторые страницы Интернета, которые могут быть полезны для поиска информации по нанохимии и нанотехнологии.

www.innocentive.com — Публикации инновационных фирм о научных проблемах, требующих решения, и о размерах премий за это. Глобальный научный центр «Inno-Centive» дает возможность любому ученому, используя Интернет-технологии, проводить исследования для заинтересованных фирм, не уезжая из своей страны.

www.nanoindustries.com — Общие сведения о наноразмерных объектах и нанотехнологиях.

www.nano.org.uk — Сайт Института нанохимии и нанотехнологии в Великобритании, содержащей сведения об учёных и их трудах в этой области. В частности, приводятся данные по нанометрологии и соответствующим измерительным устройствам.

www.merkle.com — Сведения о достижениях по компьютерному моделированию и проектированию нанообъектов.

www.nanotechweb.org — Сайт Всемирной службы по нанотехнологиям.

www.sciam.com/nanotech — Информационный сайт журнала «Scientific American» со статьями по нанотехнологии.

www.nanozine.com — Статьи о наноматериалах, нанотехнологиях и их применению.

www.research.ibm.com/nanoscience — Данные о нанотрубках и других нанопродуктах исследовательского центра фирмы IBM.

http://news.nanoapex.com — Свежие новости о нанотехнологиях.

www.nano.washington.edu — Сайт по нанохимии и нанотехнологии Вашингтонского университета.

www.nano.gov — Информация о подготовке специалистов по нанохимии и нанотехнологии в различных университетах.

www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.082013899 — Сайт американского журнала «Proceedings of National Academy Sciences USA (PNAS)» со статьями о дендримерах, нанохимии и супрамолекулярной химии.

http://www.rsc.org/chemcomm — Сайт журнала «Chemical Communications», принадлежащего Королевскому химическому обществу Великобритании (The Royal Society of Chemistry — RSC). Сообщения по нанохимии и наноматериалам.

www.elsevier.com/locate/synmet — Сайт журнала «Synthetic Metals», издаваемого издательством «Elsevier», публикующего сообщения по синтетическим металлам, их получению, строению, свойствам и применению в нанотехнологиях.

www.nanonet.de — Сайт Министерства образования и науки Германии (отражает состояние и перспективы исследований и разработок в области нанотехнологий).

www.vjnano.org — Сайт международного журнала «Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology», освещающего успехи в изучении наноразмерных объектов и достижения нанотехнологии.

www.che.com — Сайт американского журнала «Chemical Engineering» (публикации о состоянии и развитии нанотехнологий).

www.nature.com — Сайт американского журнала «Nature» («Природа»), который регулярно публикует материалы по нанохимии и нанотехнологии.

www.nanoforum.org — Сайт, специально созданный по решению Нанофорума — консорциума Европейского Союза (ЕС), охватывающий все источники по нанотехнологии на европейском уровне.

www.sciam.ru — Журнал «Scientific American» («В мире науки») на русском языке, содержащий публикации по нанохимии и нанотехнологии.

www.sciam.ru/2005/3/news-14.shtml — Сообщение в журнале «В мире науки» (см. выше) о разработке ученых Мичиганского университета (США). Установлена возможность применения наночастиц для определения уровня радиоактивного излучения, полученного человеком. Эту разработку планируется применять для контроля за радиационным фоном в космическом корабле на орбите, а также при будущих полетах на Луну и Марс.

www.polit.ru — Интернет-издание «ПОЛИТ.РУ», содержащее новости по нанохимии и нанотехнологии.

www.polit.ru/science/2006/06/22/nano.html — Сообщение в интернет-издании «ПОЛИТ.РУ (передовая наука)» (см. выше). По данным американских ученых наночастицы, содержащиеся в кремах от загара и других новейших косметических средствах, являются вредными для здоровья. Они способны повреждать нервные клетки. Подчеркивается необходимость и важность более тщательного изучения проблемы безопасности наночастиц.

www.cnews.ru — Интернет-издание "Химические новости" о высоких химических технологиях.

www.cnews.ru/news/top/index.shtml?2006/04/20/200246 — Сообщение о применении наночастиц для борьбы с злокачественными опухолями. Ученые из Гарвардской медицинской школы при Массачусетском технологическом институте (США) создали нанокапсулы с лекарством, которые избирательно проникают в раковые клетки, не повреждая при этом здоровые ткани. Опубликовано на сайте издания «Химические новости» (см. выше) 20 апреля 2006 года.

www.nanonewsnet.ru — Интернет-издание “Nanotechnology News Network” (на русском языке) о новостях в нанотехнологиях.

www.nanonewsnet.ru/index.php?module=Pagesetter&func=

=viewpub&pid=246 — Сообщение в издании (см. выше) под заголовком «Разработан ДНК–переключатель для связи живых организмов с компьютерами» (опубликовано 30 октября 2006 г.). Сообщается, что Кит Фирмен (Keith Firman) с сотрудниками из Портсмундского университета в Великобритании разработали первый электронный бионанотехнологический переключатель на основе молекул ДНК. Это считают настоящим прорывом, который станет основой для установления связей между миром живых организмов и «миром компьютеров». Новое устройство называется «нано-силовой привод» (nanoactuator) или «молекулярная динамо-машина».

<http://nanoenot.pisem.net/ne/bnc.htm> — Сообщение о разработке в Израиле “биологического нанокomпьютера”. Он настолько мал, что триллион таких компьютеров сможет работать одновременно в одной капле воды. Такие компьютеры смогут функционировать внутри человеческого тела.

www.computerra.ru — Журнал “Компьютерра” о новостях науки и техники.

www.computerra.ru/news/255956 — На сайте журнала “Компьютерра” (см. выше) помещена публикация от 7 марта 2006 года под заголовком «Процессоры на нанотрубках уже не за горами». Ученые из Национальной лаборатории имени Лоренца в Беркли (Калифорния, США) и Кильского университета (Германия) считают, что с помощью нанотехнологии можно увеличить мощность компьютера путем размещения большего количества транзисторов на поверхности стандартной микросхемы.

www.computerra.ru/news/261974 — Сообщение на сайте журнала “Компьютерра” от 5 апреля 2006 года о создании электронной памяти на основе углеродных нанотрубок. Работы ведутся в Политехническом университете Гонконга.

www.computerra.ru/news/259856 — Сообщение о том, что английская фирма «IBM» («Ай-Би-Эм») собрала интегральную схему на одной-единственной нанотрубке. Разработка предна-

значена для нанoeлектроники и будущих молекулярных компьютеров.

www.computerra.ru/news/289304 — На сайте журнала “Компьютерра” помещено сообщение от 26 октября 2006 года под заголовком «Наночастицы заполняют трещины». В Питсбургском университете (США) установлена возможность применения нанотехнологии для тонкого выравнивания поверхностей при изготовлении высококачественных линз и других светопрозрачных изделий.

www.computerra.ru/news/300253 — Сообщение «Новые технологии наносварки» от 21 декабря 2006 года. Разработка американских ученых, предназначенная для сборки нанoeлектронных устройств в будущих системах искусственного интеллекта.

Библиографический список

1. Зачернюк Б.А., Савин Е.Д., Неделькин В.И. «Высокомолекулярные соединения», 2002, т. 44, № 12, с.2322-2339.
2. Гаца Е.Б., Москвичёв Ю.А., Крюкова Г.Г., Миронов Г.С., Фарберов М.И. «Журнал органической химии», 1974, т.10, № 8, с. 1693-1697.
3. Moskvitchev Ju.A., Mironov G.S., Farberov M.I. VII Intern. Symposium on Organic Sulphur Chemistry. Hamburg, 12-16 July 1976, p. 292.
4. Москвичёв Ю.А., Алов Е.М., Тимошенко Г.Н. и др. «Основной органический синтез и нефтехимия (сборник научн. трудов). Ярославль, 1980, вып. 13, с. 103-157.
5. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Эйг В.Б., Миронов Г.С., Москвичёв Ю.А., Алов Е.М. «Высокомолекулярные соединения», серия Б, 1984, т. 26, № 9, с. 713-716.
6. Сергеев В.А., Неделькин В.И., Астанков А.В., Никифоров А.В., Алов Е.М., Москвичёв Ю.А. «Известия АН СССР», серия химическая, 1990, № 4, с. 854-858.
7. Неделькин В.И., Тарасов А.В., Тимошенко Г.Н., Москвичёв Ю.А., Сергеев В.А. «Высокомолекулярные соединения», серия А, 1992, т. 34, № 2, с. 14-19.
8. Неделькин В.И., Фролова С.Ю., Тарасов А.В., Москвичёв Ю.А. «Высокомолекулярные соединения», серия А-Б, 1996, т. 38, № 4, с. 115-118.
9. Амосова С.В., Анциферова Л.И., Ахрамович О.В., Носырева В.В., Тарасов А.В., Москвичёв Ю.А., Голентовская И.П., Шаулина Л.П. «Химия в интересах устойчивого развития», 1994, т. 2, № 1, с. 445-449.
10. Амосова С.В., Анциферова Л.И., Шаулина Л.П. и др. «Журнал прикладной химии», 1996, т. 69, № 8, с. 1300-1302.
11. Сергеев В.А., Неделькин В.И., Новиков В.У., Пилипенко Н.А. (ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова). Авт. свид. СССР 1027175 (1982); РЖХ, 1984, 5С465П.
12. Болотина Л.М., Чеботарёв В.П. «Пластические массы», 2003, № 11, с. 3-7.

13. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. – М., 1969; Милицкова Е.А., Андрианова Н.В. Ароматические полисульфоны. – М., НИИТЭИ, 1977, вып. 3.
14. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. Пер. с нем. – М., 1984.
15. Москвичёв Ю.А., Алов Е.М., Сапунов В.А., Миронов Г.С., Сергеев В.А., Неделькин В.И. (Ярославский политехн. ин-т и Ин-т элементоорган. соединений АН СССР). Авт. свид. СССР 802275 (1979); Бюлл. изобр. 1981, № 5.
16. Москвичёв Ю.А., Миронов Г.С., Фарберов М.И. и др. Авт. свид. СССР 425905 (1972); Бюлл. изобр. 1974, № 16.
17. Москвичёв Ю.А., Миронов Г.С., Фарберов М.И. и др. Авт. свид. СССР 568637 (1975); Бюлл. изобр. 1977, № 30.
18. Москвичёв Ю.А., Алов Е.М., Миронов Г.С. и др. Авт. свид. СССР 852861 (1978); Бюлл. изобр. 1981, № 29.
19. Москвичёв Ю.А., Сапунов В.А., Миронов Г.С., Мирскова А.Н., Воронков М.Г., Синева Л.И., Салазкин С.Н., Егоров А.Е. (Ярославский политехн. ин-т и Иркутский ин-т орган. химии СО АН СССР). Авт. свид. СССР 706409 (1978); Бюлл. изобр. 1979, № 48.
20. Хенрик Янота, Алов Е.М., Москвичёв Ю.А., Миронов Г.С. Авт. свид. СССР 1199751 (1983); Бюлл. изобр. 1985, № 47.
21. Krishnan S, Sanderson J.R. (Mobay Chemical Corp.). Пат. США 4558162 (1984); РЖХ, 1985, 20Н142П.
22. Lubowitz H.R., Sheppard C.H. (The Boeing Co.) Пат. США 6583255 (1995); РЖХ, 2004, № 7, 19Т35П.
23. Goldfinger M.B. (E.I. du Pont de Nemours and Co.) Пат. США 6548622 (2000); РЖХ, 2004, № 8, 19С372П.
24. Dean D.M., Arhart R.J. (E.I. du Pont de Nemours and Co.). Пат. США 6608136 (2000); РЖХ, 2004, № 6, 19Т57П.
25. Weber M., Queisser J. (BASF AG). Заявка Германии 10149871 (2001); РЖХ, 2004, № 7, 19Т50П.
26. Dietzen F.-J., Scherzen D., Queisser J. et al. (BASF AG). Заявка Германии 10162602 (2001); РЖХ, 2004, № 5, 19Т159П.
27. Материал легче алюминия. «Kunststoffe», 2001, Bd. 91, № 4, S. 66 (нем.).

28. Balland L.A., Pereira F., Capron P. et al. (Commissariat a l'energie atomique). Заявка Франции 2843399 (2002); РЖХ, 2004, № 12, 19Т139П.
29. Догадкин Б.А. Химия эластомеров. – М., 1981.
30. Соболев В.М., Бородина И.В. Промышленные синтетические каучуки. – М., 1977; Синтетический каучук, под ред. И.В. Гармонова. – Л., 1983.
31. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.В., Буканов А.М. Общая технология резины. – М., 1978; Применение РТИ в народном хозяйстве (справочник). – М., 1986.
32. Поляк М.А., Чеканова А.А., Москвичёв Ю.А., Миронов Г.С. и др. Авт. свид. СССР 583144 (1976); Бюлл. изобр. 1977, № 45.
33. Поляк М.А., Свешников С.Н., Чеканова А.А., Миронов Г.С., Москвичёв Ю.А. и др. Авт. свид. СССР 759554 (1980); Бюлл. изобр. 1980, № 32.
34. Поляк М.А., Чеканова А.А., Захаров Н.Д., Миронов Г.С., Москвичёв Ю.А. и др. Авт. свид. СССР 973563 (1982); Бюлл. изобр. 1982, № 42.
35. Захаров Н.Д., Поляк М.А., Чеканова А.А., Москвичёв Ю.А. и др. Авт. свид. СССР 979410 (1982); Бюлл. изобр. 1982, № 45.
36. Фролова Г.П., Чеканова А.А., Захаров Н.Д., Москвичёв Ю.А. «Промышленность СК, шин и РТИ», 1987, № 5, с. 26-28.
37. Кострыкина Г.И., Москвичёв Ю.А. В сб. «Региональная научно-техн. конференция, посвященная 55-летию ЯГТУ (тезисы докладов)», Ярославль, 1999, с.40.
38. Тарасов А.В., Москвичёв Ю.А., Тимошенко Г.Н. Известия вузов «Химия и хим. технология», 2001, т. 44, № 5, с. 163-165.
39. Scholl T. (Bayer AG). Заявка Германии 10025625 (2000); РЖХ, 2003, № 1, 19У39П.
40. Ikeno M., Ohashi M. (Shin-Estu Chemical Co., Ltd.). Заявка ЕПВ 1223190 (2002); РЖХ, 2003, № 6, 19У62П.
41. Шляхтер Р.А., Новосёлок Ф.Б. В кн.: Синтетический каучук, под ред. И.В. Гармонова. – Л., 1983.
42. Ронкин Г.М. Хлорсульфированный полиэтилен. – М., 1977.

43. Kavic T., Kern W., Ebel M.F. et al. «Chem. Mater.», 2000, vol. 12, № 4, p. 1053-1059 (англ.).
44. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. В 2-х томах. – М., 1974; Перепёлкин К.Е. Структура и свойства волокон. – М., 1985.
45. Роговин З.А. Химия целлюлозы. – М., 1972.
46. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. В 2-х томах. – М., 1976-1990; Гордон Л.В., Скворцов С.О., Лисов В.И. Технология и оборудование лесохимических производств. – М., 1988.
47. Серков А.Т. Вязкозные волокна. – М., 1981.
48. Studholme M.B. (Prisma Fibers, Inc.). Пат. США 6537475 (1995); РЖХ, 2003, № 19, 19Ф58П.
49. Лысанов В.А., Москвичёв Ю.А., Бондаренко А.В., Фарберов М.Ф., Миронов Г.С., Крамерова С.К. (Ярославский политехнический ин-т). Авт. свид. СССР 523087 (1974); Бюлл. изобр. 1976, № 28.
50. Михайловская А.П. Крашение термостойких волокнистых материалов на основе полигетероариленов. Автореферат дисс. на соискание уч. степ. канд. техн. наук. Санкт-Петербургский гос. ун-т технологии и дизайна. - Санкт-Петербург, 2001.
51. Маер Ж.А., Алаичев В.А., Зотов Е.В., Швецов О.К. «Разведка и охрана недр», 1997, № 4, с. 26-27.
52. Маер Ж.А. Синтез и исследование свойств сополимеров сульфоаминокислот с акриламидом и нитрилом акриловой кислоты – универсальных стабилизаторов бентонитовых дисперсий. Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук (научный руководитель - профессор О.К. Швецов). ЯГТУ, Ярославль, 1998.
53. Швейкина Ю.Е. Синтез анионоактивных полиэлектролитов реакциями гидролиза и сульфометилирования сополимеров акриламида и нитрила акриловой кислоты в водной среде и некоторые области их применения. Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук (научный руководитель – профессор О.К. Швецов). ЯГТУ, Ярославль, 1999.

54. Буданова (Швейкина) Ю.Е., Швецов О.К., Буданов Н.А., Маер Ж.А. Известия вузов «Химия и хим. технология», 2003, т. 46, № 9, с. 48-53.
55. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Пер. с англ. – М., 1976.
56. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. – М., 1981.
57. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы. – М., 1978.
58. Frey S., Stadler V., Heister K. et al. «Langmuir», 2001, vol. 17, № 8, p. 2408-2415 (англ.).
59. Паценко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – Киев, 1975; Бутт Ю.М., Сычёв М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М., 1980.
60. Битумные материалы. Асфальты, смолы, пеки. Пер. с англ. – М., 1974; Завражин Н.Н. Кровельные работы. – М., 1984.
61. Баженов Ю.М., Комар А.Г. Технология бетонных и железобетонных изделий. – М., 1984.
62. Патуроев В.В. Полимербетоны. – М., 1987.
63. Лиакумович А.Г., Самуилов Я.Д., Иванов Б.Е. В сб.: «XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Москва, 1998». - М.: ПИК ВИНТИ, 1998, с. 109.
64. Bailey W.R., Pugh N.D., Mc Bee W.C. (Rock Binders, Inc.). Пат. США 6440205 (2000); РЖХ, 2003, № 10, 19П236П.
65. Фомин А.Ю., Порфирьева Р.Т., Хозин В.Г. и др. «Вестник Казанского технологического ун-та», 2001, № 2, с. 48-52, 191-192.
66. Гераськин В.И., Страхова Н.А., Журавлёв А.П. «Газовая промышленность», 2001, № 11, с. 33-35, 72.
67. Королёв Е.В., Прошин А.П., Соломатов В.И. Средние композиционные материалы для защиты от радиации. – Пенза: Изд-во ПГАСА, 2001.
68. Теляшин И.Р., Обухова С.А., Везиров Р.Р., Теляшев Э.Г. В сб.: «Нефтепереработка и нефтехимия – 2002. Материалы научно-практической конференции, посвященной 90-летию

- со дня рождения А.С. Эйгенсона, Уфа, 21 мая 2002 г.». – Уфа: Изд-во Ин-та нефтепереработки, 2002, с. 96.
69. Лесняк В.П., Гапоник Л.В., Мардыкин В.П., Капуцкий Ф.Н. «Журнал прикладной химии», 2003, т. 76, № 11, с. 1921-1923.
70. Фомин А.Ю., Рылова М.В. В сб.: «Производство и применение эластомерных материалов в строительстве. Труды научно-практической конференции. Казань, 1 октября 2002 г.» – Казань, УНИПРЕСС, 2003, с. 87-91.
71. Бершев Е.Н., Курицына В.В., Куриленко А.И. и др. Технология производства нетканых материалов. – М., 1982.
72. Фляте Д.М. Свойства бумаги. – М., 1986.
73. Гутман Б.Б., Янченко Л.Н., Гуревич Л.И. Бумага из синтетических волокон. – М., 1971.
74. Аким Э.Л. Синтетические полимеры в бумажной промышленности. – М., 1986.
75. Tegtmeier D., Brockmann, Hunke B. et al. (Bayer AG). Заявка Германии 10149314 (2001); РЖХ, 2004, № 6, 19Ф142П.
76. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Пер с англ. – Л., 1980; Картужанский А.Л. и др. Химия и физика фотографических процессов. – Л., 1987.
77. Kataoka E., Kagawa N., Tanaka T. (Konica Corp.). Пат. США 6566043 (2001); РЖХ, 2004, № 8, 19Н243П.
78. Kaneka Y., Motoki M., Yamakawa K. et al. (Fuji Photo Film Co.). Заявка ЕПВ 1348702 (2003); РЖХ, 2004, № 6, 19Н215П.
79. Begley W.J., Russo G.M., Triguel M.R. (Eastman Kodak Co.). Пат. США 6518000 (2002); РЖХ, 2004, № 6, 19Н217П.
80. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. – М., 1981.
81. Америк Ю.Б., Кренцель Б.А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. – М., 1981.
82. Koev I.G. (Biogeneral Inc.). Пат. США 6610398 (2000); РЖХ, 2004, № 9, 19Ф73П.
83. Wanigatunga S., Turshani Y., Jiang P. (Essilor International Cie Generale d'Optique). Пат. США 6592801 (2001); РЖХ, 2004, № 11, 19С333П.
84. Inoue S., Komiyama O. (Dainippon and Chemicals Inc.). Пат. США 6600009 (1997); РЖХ, 2004, № 11, 19С334П.

85. Okubo T., Takamatsu K. (Hoya Corp.). Заявка ЕПВ 1316556 (2002); РЖХ, 2004, № 10, 19Н247П.
86. Oh-Kil Kim, Woo H.Y. (USA Secretary of the Navy). Пат. США 6566529 (2000); РЖХ, 2004, № 10, 19Н246П.
87. Rajca A. (The Board of Regents of the University of Nebraska). Пат. США 6515144 (2001); РЖХ, 2004, № 11, 19Н326П.
88. Okubo T., Takamatsu K. (Hoya Corp.). Заявка ЕПВ 1316555 (2002); РЖХ, 2004, № 8, 19Н273П.
89. Oguma T., Ueoka T., Tsubata Y. et al. (Sumitomo Chemical Co.). Заявка ЕПВ 1344788 (2003); РЖХ, 2004, № 5, 19С401П.
90. Fujū K., Otsuji A., Imao M. et al. (Mitsui Chemicals Inc.). Заявка ЕПВ 1302471 (2000); РЖХ, 2004, № 7, 19Н240П.
91. Kobuke Y., Ogawa K. (Nara Institute of Science and Technology). Пат. США 6602998 (2001); РЖХ, 2004, № 10, 19Н254П.
92. Журба Ю.И. Краткий справочник по фотографическим процессам и материалам. – М., 1991.
93. Моро У. Микролитография. Пер. с англ. – М., 1990.
94. Фельдблюм В.Ш. Синтез и применение непредельных циклических углеводов. – М., 1982.
95. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. – М., 1982.
96. Светочувствительные полимерные материалы. Под ред. А.В. Ельцова. – Л., 1985.
97. Слуцкий А.А., Шеберстов В.И. Репрография. – М., 1979; Василевский Ю.А. Фотография без серебра. – М., 1984.
98. Kato K., Hashimoto M. et al. (Hitachi Ltd.). Пат. США 6319649 (1994); РЖХ, 2003, № 2, 19Н181П.
99. Maeda K., Wagata T., Watanabe S. et al. (Shin-Etsu Chem. Co.). Пат. США 6338931 (2000); РЖХ, 2003, № 2, 19Н182П.
100. Foster P., Slater S.G., Steinhäusler T. et al. (Arch Specialty Chemicals Inc.). Пат. США 6323287 (1999); РЖХ, 2003, № 2, 19Н168П.
101. Kobayashi E., Nishimura Y., Shioya T. (JSR Corp.). Пат. США 6337171 (1999); РЖХ, 2003, № 2, 19Н163П.
102. Uetani Y., Oohashi K., Inoue H. (Sumitomo Chemical Co.). Пат. США 6348297 (2000); РЖХ, 2003, № 2, 19Н176П.

103. Iwasa S., Maeda K., Nakano K. et al. (NEC Corp.). Пат. США 6602647 (1999); РЖХ, 2004, № 10, 19Н239П.
104. Burgmaier G.J., Claus R.L. (Eastman Kodak Co.). Пат. США 6514678 (2001); РЖХ, 2003, № 21, 19Н243П.
105. Органические полупроводники. – М., 1968.
106. Мильвидский. Полупроводниковые материалы в современной электронике. – М., 1986.
107. McCullough R.D., Liu J., Ewbank R.C. et al. (Carnegie Mellon Univ.). Пат. США 6602974 (2001); РЖХ, 2004, № 10, 19С352П.
108. Marks T.J., Facchetti A. (Northwestern University). Пат. США 6585914 (2001); РЖХ, 2004, № 5, 19Н234П.
109. Müller T., Krämer Ch.S. Заявка Германии 10143249 (2001); РЖХ, 2004, № 11, 19Н322П.
110. Oshita J., Kai H., Takata A. et al. «Organometallics», 2001, vol. 20, № 23, p. 4800-4805 (англ.).
111. Kanitz A., Schumann J., Scheffel M. et al. (Siemens AG). «Chem. Lett.», 2002, № 9, p. 896-897 (англ.).
112. Afzali-Ardakani A., Breen T.L., Kagan Ch.R. (IBM Corp.). Пат. США 6414164 (2000); РЖХ, 2003, № 16, 19Н192П.
113. Heeney M., Tierney S., Thompson M. et al. (Merck Patent GmbH). Заявка ЕПВ 1275652 (2002); РЖХ, 2003, № 16, 19Н195П.
114. Farrand L., Thompson M., Giles M. et al. (Merck Patent GmbH). Заявка ЕПВ 1275650 (2002); РЖХ, 2003, № 14, 19Н192П.
115. Shiraishi K., Yamamoto T. «Japan J. Appl. Phys.», Pt 1, 2003, vol. 42, № 10, p. 6619-6620 (япон.); цит. по РЖХ, 2004, № 10, 19С383.
116. Сычёв М.М. Неорганические клеи. – Л., 1974.
117. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. – М., 1976.
118. Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. Создание и применение. – М., 1983.
119. Притыкин Л.М., Кардашов Д.А., Вакула В.Л. Мономерные клеи. – М., 1988.
120. Москвичёв Ю.А., Кошель Г.Н. В сб.: «Вестник Ярославского государственного технического университета», Ярославль, 1988, вып. 1, с. 5-11.

121. Ha Ch. T., Krongauz V.V., Jaria R. et al. Пат. США 6472451 (1999); РЖХ, 2003, № 11, 19Т183П.
122. Клеи и герметики. Под ред. Д.А. Кардашова. – М., 1978.
123. Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л., Уставщиков Б.Ф. Жидкие углеводородные каучуки. – М., 1983.
124. Боровкова Г.В., Казачков А.В., Куликов М.В., Минеева Н.С., Туров Б.С. В сб.: «Вестник Верхне-Волжского отделения АТН РФ. Серия «Химия и химическая технология», вып. 1. – Ярославль, 1996, с. 151-154.
125. Горячева О.С., Казачков А.В., Ермаков В.А., Минеева Н.С., Туров Б.С. В региональном сборнике научных трудов молодых ученых «Современные проблемы биологии и химии». – Ярославль, 2000, с. 243-248.
126. Махнин А.А. Синтез и исследование свойств латексов полифункциональных полимеров на основе 1,3-бутадиена, стирола и акриловых мономеров. Дисс. на соискание уч. степени канд. хим. наук. – Ярославль, ЯГТУ, 1998.
127. Куркин А.И. Получение и свойства герметиков на основе модифицированных полисульфидных олигомеров. Автореферат дисс. на соискание уч. степени канд. техн. наук. – Казань, КГТУ, 2001.
128. Murakami T., Tsubokura Y., Susuki Sh. et al. (Idemitsu Petrochemical Co. Ltd.). Пат. США 6476106 (1999); РЖХ 2003, № 11, 19Т242П.
129. Юдин А.М., Сучков В.Н., Коростелин Ю.А. Химия для вас. – М., 1988.
130. Кан К.Н., Николаевич А.Ф., Славянинова Л.Н. Проектирование и технология герметизирующей изоляции элементов электротехнической и электронной аппаратуры. – Л., 1983.
131. Козлов П.В., Брагинский Г.И. Химия и технология полимерных пленок. – М., 1965.
132. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. – М., 1989.
133. Каган Д.Ф., Гуль В.Е., Самарина Л.Д. Многослойные и комбинированные пленочные материалы. – М., 1989.
134. Briston J.H. Plastics films. – Harlow, Essex, 1986.

135. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник под ред. В.М. Школьников. – М., 1989.
136. Diaz A.F., Johnson R.D., Karis T.E. et al. (IBM Corp.) Пат. США 5886854 (1996); РЖХ, 2003, № 1, 19П216П.
137. Латышев В.Н. Повышение эффективности СОЖ. – М., 1975.
138. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. – Л., 1981.
139. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М., 1977.
140. Порай-Кошиц Б.А. Азокрасители. – Л., 1972.
141. Чекалин М.А., Пассет Б.В., Иоффе Б.А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов. – Л., 1980.
142. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. Пер. с англ. – М., 1987.
143. Москвичёв Ю.А., Алов Е.М., Тарасов А.В. и др. В сб.: «Technische Fachhochschule Wildau: Wissenschaftliche Beiträge», 1998, Heft 2, S. 89-91.
144. Луговкин С.Н., Голиков И.В., Шевчук А.С. В сб.: «Региональная научно-техническая конференция, посвященная 55-летию Ярославского государственного технического университета». – Ярославль, 1999, с. 51.
145. Емельянов А.Г. Оптически отбеливающие вещества и их применение в текстильной промышленности. – М., 1971.
146. Yamaguchi T., Yamamoto N. (Nippon Kagaku K.K.). Заявка ЕПВ 1378545 (2001); РЖХ, 2004, № 12, 19Н110П.
147. Справочник кожевника. Под ред. Н.А. Балберовой. – М., 1986.
148. Химия и технология полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. Под ред. Г.П. Андриановой. – М., 1981.
149. Композиционные материалы. Пер с англ. – М., 1978; Справочник по композиционным материалам. Пер. с англ. – М., 1988.
150. Гофманн В. Вулканизация и вулканизирующие агенты. Пер. с нем. – Л., 1968.
151. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров. – Л., 1978.

152. Кострыкина Г.И., Бутусова Н.Р., Захаров Н.Д., Москвичёв Ю.А. (Ярославский политехнический институт). Авт. свид. СССР 1219609 (1984); Бюлл. изобр. 1986, № 11.
153. Поляк М.А., Чеканова А.А., Захаров Н.Д. и др. (Ярославский политехнический институт). Авт. свид. СССР 1229209 (1984); Бюлл. изобр. 1986, № 17.
154. Кострыкина Г.И., Бутусова Н.Р., Захаров Н.Д. и др. (Ярославский политехнический институт). Авт. свид. СССР 1407934 (1985); Бюлл. изобр. 1988, № 25.
155. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. – М., 1986.
156. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. Пер. с англ. – М., 1988.
157. Минскер К.С., Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г. и др (ЗАО «Каустик»). Пат. России 2220165 (2002); РЖХ, 2004, № 11, 19Т50П.
158. Daute P., Jörg-Dieter Klamann, Marks D. (Cognis Deutschland GmbH). Заявка Германии 10131764 (2001); РЖХ, 2003, № 21, 19Т36П.
159. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. – М., 1982.
160. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.В. Пластификаторы для полимеров. – М., 1982.
161. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. – М., 1980.
162. Килинский И.М., Леви С.М. Технология производства кинофотоплёнок. – Л., 1973.
163. Химия и технология кожи и меха. Под ред. И.П. Страхова. – М., 1979.
164. Романцев М.Ф. Химическая защита органических систем от ионизирующего излучения. – М., 1978.
165. Пак Н.И., Дёгтева Т.Г., Седов В.В. «Высокомолекулярные соединения», 1979, т. 21. серия А, № 9, с. 2099-2105.
166. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. – М., 1980.
167. Мацуба Т., Кубо М., Кагава Т., Кояма К. (Тосо к.к.). Заявка Японии 1149767 (1987); РЖХ, 1990, № 17, 17Н194П.

168. Василёнок Ю.И. Предупреждение статической электризации полимеров. – Л., 1981.
169. Шевердяев О.Н. Антистатические полимерные материалы. – М., 1983.
170. Okamura N., Tsuchihashi M., Nishi I. (Bridgestone Corp., Kao Corp.). Заявка Германии 1331241 (1998); РЖХ, 2004, № 6, 19У31П.
171. Филинковская Е.Ф., Серебрякова З.Г. Текстильно-вспомогательные вещества в производстве химических волокон. – М., 1970.
172. Серебрякова З.Г. Поверхностно-активные вещества в производстве искусственных волокон. – М., 1986.
173. Поверхностно-активные вещества (Справочник под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого). – Л., 1979.
174. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. – Л., 1981.
175. Hargreaves T. «Chem. Brit.», 2003, vol. 39, № 7, p. 38-41 (англ.).
176. Maas H., Narbeshuber T., Röper M. (BASF AG). Заявка Германии 10039995 (2000); РЖХ, 2003, № 13, 19Н58П.
177. Фельдблюм В.Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов. – М., 1978.
178. Фельдблюм В.Ш., Москвичёв Ю.А. Непредельные углеводороды и их производные: новые возможности синтеза, катализа, технологии. – М., 2003.
179. Юдин А.М., Сучков В.Н. Химия в быту. – М., 1982.
180. Бухштаб З.И., Мельник А.П., Ковалёв В.М. Технология синтетических моющих средств. – М., 1988.
181. Detergency: theory and technology. Ed. by W.G. Cutler and G.D. Kissa. – New York, 1987 (англ.).
182. Плётнёв М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. – М., 1990.
183. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М., 1988.
184. Song X., Foley P.R. (The Procter and Gamble Co.). Пат. США 6630440 (1999); РЖХ, 2004, № 11, 19Р2.6П.

185. Ganapathysundaram R.V., Hidalgo N., Robles E.S. et al. (The Procter and Gamble Co.). Пат. США 6589931 (2001); РЖХ, 2004, № 6, 19Р2.18П.
186. Arvanitidou E., Surian D. (Colgate-Palmolive Co.). Пат. США 6593284 (2002); РЖХ, 2004, № 6, 19Р2.16П.
187. Arvanitidou E. (Colgate-Palmolive Co.). Пат. США 6627589 (2003); РЖХ, 2004, № 11, 19Р2.5П.
188. Meine G., Giesen B., Makedonski R. (Henkel KGaA). Заявка Германии 10162648 (2001); РЖХ, 2004, № 6, 19Р2.15П.
189. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. (Пер. с нем. под ред. В.М. Потапова). – М., 1979, с. 729-731.
190. Шулов Л.М., Хейфиц Л.А. Душистые вещества и полупродукты парфюмерно-косметического производства (справочник). – М., 1990.
191. Обольникова Е.А. В кн.: Коферменты. Под ред. В.А. Яковлева. – М., 1973, с. 117-132.
192. Heywang U., Schwarz M., Pflucker F. (Merck Patent GmbH). Заявка Германии 10030664 (2000); РЖХ, 2003, № 13, 19Н.71П.
193. Glenn R.W., Katritzky A.R., Block E. et al. (The Procter @ Gamble Co.). Пат. США 6544499 (2000); РЖХ, 2003, № 21, 19Р2.76П.
194. Dal Farra C., Domloge N., Peyronel D. (Soc. d'Extraction des Principes Actifs SA). Заявка Франции 2828097 (2001); РЖХ, 2004, № 11, 19Р2.79П.
195. Herve Richard, Bernadette Luppi (L'Oreal SA). Заявка Франции 2826365 (2001); РЖХ, 2004, № 12, 19Р2.65П.
196. Breton L., Mahe Y. (L'Oreal SA). Заявка Франции 2826265 (2001); РЖХ, 2004, № 7, 19Р2.62П.
197. Bekele H. (The Procter and Gamble). Пат. США 6589542 (2002); РЖХ, 2004, № 7, 19Р2.102П.
198. Van de Waal M., Escher S.D., Niclass Y. (Firmonich SA). Заявка ЕПВ 1249446 (2002); РЖХ, 2003, № 16, 19Н.37П.
199. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Т. 1-2, 10-е изд., М., 1985.
200. Маниатис Т., Фрич Э., Сэмбрук Дж. Методы генной инженерии. Пер. с англ. – М., 1984.
201. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. – М., 1987.

202. Торчинский Ю.М. Сера в белках. – М., 1977.
203. Витамин U (S-метилметионин). Природа, свойства, применение. – М., 1973.
204. Толстиков Г.А., Толстикова Т.Г., Шульц Э.Э., Сорокина И.В. Всероссийский симпозиум, посвященный 80-летию академика Ворожцова «Химия органических соединений кремния и серы», декабрь 2001. Тезисы докладов. - Иркутск, 2001, с. 88.
205. Тарасов А.В., Москвичёв Ю.А., Тимошенко Г.Н., Фролова С.Н. Вестник Верхне-Волжского отделения АТН РФ. Серия «Химия и хим. технология», вып. 1. – Ярославль, 1996, с. 9-13.
206. Кориков П.В., Герасимова Н.П., Москвичёв Ю.А., Алов Е.М., Ножнин Н.А. «Известия вузов. Химия и хим. технология», 2001, т. 44, № 5, с. 19-22.
207. Moskvichev Ju.A., Alov E.M., Gerasimova N.P. et al. «Technische Fachhochschule Wildau: Wissenschaftliche Beiträge», 2001, Jubileumsheft, S. 6-10.
208. Филимонов Д.А., Бородина Ю.В., Лагунин А.А. и др. (ГУ НИИ Биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАМН, Москва). В сб.: «Проблемы создания новых лекарственных средств», Уфа, Гилем, 2003, с. 83-84 (цит. по РЖХ, 2004, № 9, ч. I, 190.16).
209. Москвичёв Ю.А., Кобылинский Д.Б., Алов Е.М. Вестник Верхне-Волжского отделения АТН РФ. Серия «Химия и хим. технология». Вып. 1. – Ярославль, 1996, с. 27-33.
210. Кориков П.В., Герасимова Н.П., Москвичёв Ю.А., Алов Е.М. и др. «Известия вузов. Химия и хим. технология», 2000, т. 43, № 6, с. 64-68.
211. Кориков П.В., Москвичёв Ю.А., Алов Е.М. и др. «Стратегия и тактика органического синтеза. Третий Всероссийский симпозиум по органической химии. Тезисы докладов». – Ярославль, 2001, с. 60.
212. Головлёва С.М., Москвичёв Ю.А., Алов Е.М. и др. «Химия гетероциклических соединений», 2001, № 9, с. 1201-1206.
213. Микроорганизмы и низшие растения – разрушители материалов и изделий. Под ред. М.В. Горленко. – М., 1979.

214. Фурман А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества. – М., 1976.
215. Антибиотики. – Л., 1970.
216. Dömling A., Kolb Jürgen J. (Morphochem AG). Заявка Германии 10134478 (2001); РЖХ, 2003, № 21, 190.175П.
217. Camden J.B. (The Procter & Gamble Co.). Пат. США 6410575 (2001); РЖХ, 2003, № 16, 190.132П.
218. Uckun F.M., Vertatachalam T.K. (Parker Hughes Inst.). Пат. США 6586450 (2001); РЖХ, 2004, № 7, 190.116П.
219. Georgiev V.C., (Shering Co.). Пат. США 6596771 (2002); РЖХ, 2004, № 8, 190.55П.
220. Kalkanidis M., Klonis N., Tilley L. et al. «Biochem. Pharmacol.», 2002, v. 63, № 5, p. 833-842.
221. Baker D.C., Jiang B. (The Univ. of Tennessee Res. Co.). Пат. США 6353112 (1999); РЖХ, 2003, № 14, 190.139П.
222. Wang Z., Fortunak J.M. Пат. США 6359164 (1999); РЖХ, 2003, № 5, 190.44П.
223. Magnus N.A., Confalone P.N., Storace L. (Du Pont Pharmaceuticals Company). «Tetrahedron Lett.», 2000, v. 41, № 17, p. 3015-3019 (РЖХ, 2003, № 21, 19Е.234).
224. Goud P.M., Venkatachalam T.K., Uckun F.M. (Dep. of Chemistry, Parker Hughes Inst., Roseville, Minnesota, USA). «Synth. Commun.», 2003, v. 33, № 7, p. 1185-1193 (РЖХ, 2004, № 12, 19Е.14).
225. Reddy E.P., Reddy M.V.R. (Temple Univ. of the Commonwealth System of Higher Education). Пат. США 6414034 (2000); РЖХ, 2003, № 4, 190.47П.
226. Reddy E.P., Reddy M.V.R. Пат. США 6541475 (2001); РЖХ, 2003, № 20, 190.99П.
227. Albright Jay D., Santos E., Levin J.I. et al. (American Cyanamid Co.). Пат. США 6544984 (2000); РЖХ, 2003, № 21, 190.138П.
228. Brzostowska E.M., Greer A. (Department of Chemistry, Graduate School, Brooklyn, New York). «J. Am. Chem. Soc.», 2003, v. 125, № 2, p. 396-404.
229. Яхонтов Л.Н., Глушков Р.Г. Синтетические лекарственные средства. – М., 1983.

230. Вирт К., Энглерт Х.К., Бон Х. и др. Заявка России 2001109434/14 (1999); РЖХ, 2003, № 23, 190.81П.
231. Matsumoto S., Juoyama H., Kakudo Sh. et al. (Shionogi and Co.). Пат. США 6525081 (1998); РЖХ, 2003, № 19, 190.141П.
232. Dusza J.P., Tomcufcik A.S., Albright J.D. et al. (American Cyanamid Co.). Пат. США 6399621 (2000); РЖХ, 2003, № 3, 190.106П.
233. Marcotte D.B. (Ortho-Mc Neil Pharmaceutical, Inc.). Пат. США 6420369 (2000); РЖХ, 2003, № 14, 190.220П.
234. Feng Z., Hellbery M.R., Miller S.T. (Alcon Universal Ltd.). Пат. США 6500864 (2002), РЖХ, 2003, № 18, 190.61П; Пат. США 6506802 (2002), РЖХ, 2003, № 21, 19Н85П.
235. Лекарственные препараты, применяемые в эндокринологии. Под ред. Н.Т. Старковой и М.И. Балаболкина. – М., 1983.
236. Ohnoda M., Orita K., Yoshida N. (Kyorin Pharmaceutical Co., Ltd). Заявка ЕПВ 1253145 (2001); РЖХ, 2003, № 13, 190.163П.
237. Jaehne G., Krone V., Bickel M. et al. (Adventis Pharma Deutschland GmbH). Заявка Германии 10142667 (2001); РЖХ, 2003, № 21, 190.81П.
238. Verner E.J. (Texac Biotechnology Corp.). Пат. США 6545014 (2001); РЖХ, 2003, № 20, 190.145П.
239. Hellberg M.R., Kapin M.A., Desantis L.M. (Alcon Laboratories Inc.). Пат. США 6403590 (2001); РЖХ, 2003, № 7, 190.254П.
240. Fujū K., Otsuju A., Imai M. et al. (Mitsui Chemicals Inc.). Пат. США 6570025 (2000); РЖХ, 2004, № 6, 19Н101П.
241. Furuja Sh., Choh N., Kato K. (Takeda Chemical Ind.). Пат. США 6514988 (2000); РЖХ, 2003, № 18, 190.96П.
242. Zhang L.L., Youngquist R.S. (The Univ. of Texas Southwestern Medical Center). Пат. США 6646005 (2000); РЖХ, 2004, № 13, 190.54П.
243. Куна П. Химическая радиозащита. Пер. с чешск. – М., 1989.
244. Islam I., Dhanoa D.S., Finn J.M. et al. (Synaptic Pharmaceutical Corp.). Пат. США 6391877 (2000); РЖХ, 2003, № 5, 190.61П.
245. Barth M., Bondoux M., Dodey P. et al. (Lab. Fournier SA). Заявка Франции 2840897 (2002); РЖХ, 2004, № 10, 190.103П.

246. Dube D., Fortin R., Friesen R. et al. (Merck and Co. Inc.). Пат. США 6596736 (2001); РЖХ, 2004, № 8, 190.83П.
247. Niewöhner U., Bischoff E., Haning H. et al. (Bayer AG). Заявка Германии 10135815 (2001); РЖХ, 2004, № 10, 190.125П.
248. Egyenweiler H.-M., Eiermann V. (Merck Patent GmbH). Заявка Германии 10063223 (2000); РЖХ, 2003, № 11, 190.116П.
249. De B., Pikul S., Cheng M. et al. (Procter & Gamble Co.). Пат. США 6545038 (2000); РЖХ, 2003, № 24, 190.139П.
250. Brück A., Voith B. (Bayer AG). Заявка Германии 10144557 (2001); РЖХ, 2003, № 23, 190.179П.
251. Лукьяненко И.И. Приготовление и использование органических удобрений. – М., 1982.
252. Васильев В.А., Филиппова Н.В. Справочник по органическим удобрениям. – М., 1988.
253. Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека. – М., 1983.
254. Осацкий Л.Г. В сб.: «Передовые технологии и новые строительные материалы: доклады и выступления на научно-практической конференции. Астрахань, 10 декабря 2002». – Астрахань, изд. «Волга», 2003, с.48-49.
255. Справочник по пестицидам. – М., 1985.
256. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология, применение. – М., 1987.
257. Hudson H.R., Wu J., Wei-liang Xu (Division of Chemistry, School of Biological and Applied Sciences, University of North London). «Chem. Res. Chin. Univ.», 2002, v. 18, № 4, p. 481-490 (англ.).
258. Cuny G.D., Cao J., Hauske J.R. (Sepracor Inc.). Пат. США 6486324 (2001); РЖХ, 2003, № 16, 190.95П.
259. Bruns R., Uhr H., Kugler M. et al. (Bayer AG). Заявка Германии 10130706 (2001); РЖХ, 2003, № 17, 190.330П.
260. Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. – М., 1962.
261. Fedtke C. Biochemistry and physiology of herbicide action. – Berlin, 1982.
262. Arai K., Morita K., Mito N. et al. (Sumitomo Chemical Co. Ltd.). Заявка Японии 01180871 (1989); С.А. 1990, v. 112, 76606d.

263. Kanda Y., Sato K., Sato T. (Kureha Kagaku Kogyo K.K.). Пат. США 6610853 (1998); РЖХ, 2004, № 7, 190.327П.
264. Гар К.А. Инсектициды в сельском хозяйстве. – М., 1985.
265. Coats J.R. Insecticide mode of action. – New York, 1982.
266. Yagihara T., Ookuchi T. (Nippon Soda Co. Ltd.). Заявка ЕПВ 1367049 (2001); РЖХ, 2004, № 12, 190.265П.
267. Iwataki I., Meric A., Moyano E. et al. (Nippon Soda Co. Ltd.). Пат. США 6617341 (2002); РЖХ, 2004, № 8, 190.280П.
268. Li Gang Lui, Gu Fang Xu, Xu Hong Qian, Qing Chun Huang. «Chin. Chem. Lett.», 2004, v. 15, № 1, p. 7-10 (англ.).
269. Голышин Н.М. Фунгициды в сельском хозяйстве. – М., 1982.
270. Bond E.J. Manual of fumigation for insect control. – Rome, 1984.
271. Достижения в области синтеза и разработка технологии инсекторепеллентов (Обзор НИИТЭХИМ, серия «Химические средства защиты растений»). – М., 1981.
272. Стонов Л.Д. Дефолианты и десиканты. – М., 1973.
273. Зубкова Н.Ф., Стонов Л.Д. Физиологические особенности действия дефолиантов. – М., НИИТЭХИМ, 1977.
274. Никелл Л.Д. Регуляторы роста растений. Пер. с англ. – М., 1984.
275. Полевой В.В. Фитогормоны. – Л., 1982.
276. Муромцев Р.С. Основы химической регуляции роста и продуктивности растений. – М., 1987.
277. Tidow J., Schobz H., Parg A. et al. (BASF AG). Заявка Германии 10163079 (2001); РЖХ, 2004, № 10, 190.132П.
278. Пугаев С.В., Лукаткин А.Ф., Пугаев А.В. Заявка России 2195809 (2000); РЖХ, 2003, № 20, 190.356П.
279. Алов Е.М., Новиков С.Э., Москвичёв Ю.А. и др. Патент СССР 1806134 (1990); Бюлл. изобр. 1993, № 12.
280. Органические растворители. Пер. с англ. – М., 1958.
281. Райхардт Х. Растворители в органической химии. Пер. с нем. – Л., 1973.
282. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. – Л., 1986.
283. Фиалков Ю.А. Растворители как средство управления химическим процессом. – Л., 1990.

284. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник под ред. В.М. Школьников. – М., 1989.
285. Кондаков Л.А. Рабочие жидкости и уплотнения гидравлических систем. – М., 1982.
286. Латышев В.Н. Повышение эффективности СОЖ. – М., 1975.
287. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. – М., 1972.
288. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. – Л., 1985.
289. Здоров Ю.П., Елисеев А.Ф., Ермакова И.Ю. и др. Патент России 2206605 (2002); РЖХ, 2004, № 7, 19П.235П.
290. Кириченко Г.Н., Ханов В.Х., Глазунова В.И. и др. Сборник научных трудов 13-й Международной конференции по химии соединений фосфора и 4-го Международного симпозиума по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи», Санкт-Петербург, 26-31 мая 2002 г. – Изд. НИИХ Санкт-Петербургского государственного ун-та, 2002, с. 296.
291. Nakanishi H., Onodera K., Kanbara M. et al. (Exxon Mobil Research and Engineering Co.). Пат. США 6586376 (2000); РЖХ, 2004, № 6, 19П.198П.
292. Ханов В.Х., Кириченко Г.Н., Ибрагимов А.Г. и др. «Башкирский хим. журнал», 2002, т. 9, № 4, с. 35-37.
293. Саблина З.А., Гуреев А.А. Присадки к моторным топливам. – М., 1977.
294. Вишнякова Т.П. и др. Стабилизаторы и модификаторы нефтяных дистиллятных топлив. – М., 1990.
295. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – Киев, 1981.
296. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. – М., 1985.
297. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотационные методы обогащения. – М., 1981.
298. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. – М., 1984.
299. Эмульсии. Пер. с англ. – Л., 1972.

300. Эмульсионная полимеризация и её применение в промышленности. – М., 1976.
301. Еркова Л.Н., Чечик О.С. Латексы. – Л., 1983.
302. Юфит С.С. Механизм межфазного катализа. – М., 1984.
303. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. Пер. с англ. – М., 1987.
304. Клейтон Р. Фотосинтез. Физические механизмы и химические модели. Пер. с англ. – М., 1984.
305. Woodward R.B. «Pure Appl. Chem.», 1960, № 2, p. 383
306. Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э. Основы биохимии. Пер. с англ. – М., 1981, т. 3, с.1218-1266.
307. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. – М., 1988.
308. Хёринг Р. Хелатообразующие ионообменники. Пер. с нем. – М., 1971.
309. Салдадзе К.М., Копылова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы)). – М., 1980.
310. Москвичёв Ю.А., Тарасов А.В., Тимошенко Г.Н. «Журнал органической химии», 1996, т. 32, № 12, с. 1849-1852.
311. Амосова С.В., Анциферова Л.И., Шаулина Л.П. и др. «Журнал прикладной химии», 1996, т. 69, № 8, с.1300-1302.
312. Вердизаде Н.А., Аллахвердиев М.А., Кулиев К.А. и др. Международный форум «Аналитика и аналитики», Воронеж, 2-6 июля 2003 г.: Каталог рефератов и статей, т. 1, с.150.
313. Зык А.В., Белоглазкина Е.К., Чудинов Ю.Б. и др. Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2003», секция химии, Москва, 15-18 апреля 2003 г., т. 1. – М.: Изд-во Хим. фак. МГУ, 2003, с.93.
314. Rivas B.L., Jara M. «J. Appl. Polym. Sci.», 2003, v. 89, № 10, p. 2852-2856.
315. Atwood D.A., Howerton B.S., Matlock M. Пат. США 6586600 (2000); РЖХ, 2004, № 9, 19Н.81П.
316. Deng T., Liao M. «Hydrometallurgy», 2002, v. 63, № 3, p. 249-255.
317. Смольков А.А., Белобелецкая М.В., Медков М.А. и др. «Хим. технология», 2003, № 3, с. 22-26.

318. Suizu R., Jmakubo T. «Org. and Biomol. Chem.», 2003, v. 1, № 21, p. 3629-3631.
319. Sesulan B.S., Gül A. «Phosphor, Sulfur and Silicon and Relat. Elem.», 2003, v. 178, № 9, p. 2081-2086.
320. Wei Guo, Jing Wang, Jia-Qi He et al. «Chem. J. Chin. Univ.», 2003, v. 24, № 5, с. 837-839 (кит.); РЖХ, 2003, № 20, 19Е.140.
321. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. – М., 1981.
322. Wu Y.P., Fang Sh., Jiang Y., Holze R. «J. Power Sources», 2002, v. 108, № 1-2, p. 245-249.
323. Jones S.D., Biomgren G.E. (Eveready Battery Co.). Пат. США 4839249 (1988); РЖХ, 1990, 21Н80П.
324. Soczka-Guth T., Baurmeister J., Frank G. et al. (Celanese Ventures GmbH). Пат. США 6355149 (1998); РЖХ, 2004, № 7, 19Л.203П.
325. Takeuchi M., Jikei M., Kakimoto M. «Chem. Lett.», 2003, v. 32, № 3, p. 242-243.
326. Горст А.Р. Пороха и взрывчатые вещества. – М., 1972.
327. Сарнер С. Химия ракетных топлив. Пер. с англ. – М., 1969.
328. Дубнов Л.В., Бахареви́ч Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. – М., 1982.
329. Генералов М.Б. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ. – М., 2004.
330. Шидловский А.А. Основы пиротехники. – М., 1973.
331. Деннис А. Изменение погоды засевом облаков. Пер. с англ. – М., 1983.
332. Александров В.Н. Отравляющие вещества. – М., 1969.
333. Франке З. Химия отравляющих веществ. Пер. с нем. – М., 1973.
334. Химическая энциклопедия. – М., 1992, т. 3, с. 425-428.
335. Фарберов М.И., Миронов Г.С., Москвичёв Ю.А. и др. «Хим. промышленность», 1972, № 8, с. 25-27.
336. Москвичёв Ю.А., Фарберов М.И., Миронов Г.С. и др. «Хим. промышленность», 1978, № 4, с. 22-24.
337. Фарберов М.И., Миронов Г.С., Москвичёв Ю.А. и др. Авт. свид. СССР 833957 (Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. – 1981, № 20, с. 102).

338. Москвичёв Ю.А., Миронов Г.С., Сапунов В.А. и др. Авт. свид. СССР 594112 (Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. – 1978, № 7, с. 100).
339. Москвичёв Ю.А., Миронов Г.С., Сапунов В.А. и др. Авт. свид. СССР 639874 (Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. – 1978, № 48, с. 87).
340. Москвичёв Ю.А., Сапунов В.А., Миронов Г.С. и др. Авт. свид. СССР 706409 (Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. – 1979, № 48, с. 87-88).
341. Москвичёв Ю.А., Сапунов В.А., Миронов Г.С. и др. Авт. свид. СССР 755780 (Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. – 1980, № 30, с. 133).
342. Москвичёв Ю.А., Савинский Н.Г., Тимошенко Г.Н. и др. Авт. свид. СССР 899542 (Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. – 1982, № 3, с. 97-98).
343. Тюленева И.М., Москвичёв Ю.А., Фарберов М.И. и др. Авт. свид. СССР 499261 (Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. – 1976, № 2, с. 71-72).
344. Алов Е.М., Никифоров А.В., Юхтин Б.Б., Москвичёв Ю.А., Миронов Г.С. и др. Авт. свид. СССР 1421736, заявл. 24.03.87, опубл. 07.09.88.
345. Москвичёв Ю.А., Миронов Г.С., Колобов Г.В. и др. Авт. свид. СССР 595303 (Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. – 1978, № 8, с. 94).
346. Фарберов М.И., Миронов Г.С., Москвичёв Ю.А. и др. Авт. свид. СССР 413135 (Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. – 1974, № 4, с. 62).
347. Москвичёв Ю.А., Казакова Г.С., Мачтина К.А., Миронов Г.С. «Известия вузов. Химия и хим. технология», 1980, т. 23, вып. 7, с. 896-899.
348. Москвичёв Ю.А., Миронов Г.С., Алов Е.М. и др. Авт. свид. СССР 649710 (Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. – 1979, № 8, с. 85).
349. Москвичёв Ю.А., Бельшева М.С., Миронов Г.С., Алов Е.М. и др. «Журн. прикладн. химии», 1980, т. 53, вып. 3, с. 706-710.

350. Лысанов В.А., Москвичёв Ю.А., Фарберов М.И. и др. Авт. свид. СССР 502004 (Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. – 1976, № 5, с. 80).
351. Лысанов В.А., Москвичёв Ю.А., Миронов Г.С. Авт. свид. СССР 513029 (Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. – 1976, № 17, с. 31).
352. Лысанов В.А., Москвичёв Ю.А., Бондаренко А.В. и др. Авт. свид. СССР 523087 (Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. – 1976, № 28, с. 62).
353. Лысанов В.А., Фарберов М.И., Бондаренко А.В., Бычков Б.Н., Москвичёв Ю.А. «Журн. прикладн. химии», 1976, т. 49, № 6, с. 1353-1358.
354. Москвичёв Ю.А., Крамерова С.К., Миронов Г.С., Алов Е.М. «Журн. прикладн. химии», 1977, т. 50, № 7, с. 1596-1600.
355. Москвичёв Ю.А., Миронов Г.С., Алов Е.М. и др. Авт. свид. СССР 734199 (Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. – 1980, № 18, с. 153).
356. Москвичёв Ю.А., Шапиро Ю.Е., Крамерова С.К. и др. «Журн. органич. химии», 1982, т. 18, вып. 2, с. 330-336.
357. Москвичёв Ю.А., Тимошенко Г.Н., Миронов Г.С. и др. «Журн. органич. химии», 1982, т. 18, вып. 5, с. 1006-1010.
358. Казакова Г.С., Москвичёв Ю.А., Мачтина К.А. и др. «Известия вузов. Химия и хим. технология», 1982, № 2, с. 152-155.
359. Янота Х., Алов Е.М., Москвичёв Ю.А., Миронов Г.С. Авт. свид. СССР 1199751 (Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. – 1983, № 47, с. 110-111).
360. Москвичёв Ю.А., Шапиро Ю.Е., Тимошенко Г.П. и др. «Журн. органич. химии», 1984, т. 20, вып. 5, с. 1032-1037.
361. Фролова С.Ю., Тарасов А.В., Тимошенко Г.Н., Москвичёв Ю.А. «Промышленность нефтехимии Ярославского региона. Тезисы докладов научн.-техн. конф. – Ярославль, 1994, с. 91.
362. Герасимова Н.П., Ножин Н.А., Алов Е.М., Кобылинский Д.Б., Москвичёв Ю.А. Патент РФ 2131870 (1998); Изобретения, 1999, № 17.
363. Тарасов А.В., Москвичёв Ю.А., Тимошенко Г.Н. и др. Патент РФ 2135464 (1997); Изобретения, 1999, № 24.
364. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М., 2003.

365. Беляков А.В. Методы получения неорганических наночастиц. – М., 2003.
366. Grave Ch., Schlüter A.D. «Eur. J. Org. Chem.», 2002, № 18, p. 3075-3098.
367. Krömer J., Rios-Carreras I., Fuhrmann G. et al. «Angew. Chem. Intern. Ed.», 2000, v. 39, p. 3481-3486; Fuhrmann G., Krömer J., Bäuerle P. «Synth. Metals», 2001, v. 119, p. 125-126.
368. Agarwal N., Hung C.-H., Ravikanth M. «Eur. J. Org. Chem.», 2003, № 19, p. 3730-3734.
369. Degirmencioglu I., Karaböcek S., Karaböcek N. et al. «Monatsh. Chem.», 2003, v. 134, № 6, p. 875-881.
370. Vögtle F. Supramolekulare Chem. – B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1992.
371. Tomalia D.A., Baker H., Dewald J. et al. «Polymer Journal», 1985, v. 17, p. 117-132.
372. Newkome G.R., Yao Z.-Q., Baker G.R. et al. «Journ. Org. Chem.», 1985, v. 50, p. 2003.
373. Xia Ch., Fan X., Locklin J. et al. «Organic Letters», 2002, v. 4, № 12, p. 2067-2070.
374. Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E.W. «Chem. Rev.», 1999, v. 99, № 7, p. 1665-1688.
375. Tomalia D.A., Frechet J.M.J. «J. Polymer Sci., A», 2002, v. 40, № 16, p. 2719-2728; Frechet J.M.J. «Proc. Nat. Acad. Sci. USA», 2002, v. 99, № 8, p. 4782-4787.
376. Gataud S., Nlate S., Cloutet E. et al. «Angew. Chem. Intern. Ed.», 2003, v. 42, № 4, p. 452-456.
377. Kroto H.B., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. «Nature», 1985, v. 318, p. 162.
378. Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Hoffmann D.R. «Nature», 1990, v. 347, p. 354.
379. Takaguchi Y., Katayose Y., Yanagimoto Y. et al. «Chem. Lett.», 2003, v. 32, № 12, p. 1124-1125.
380. Iijima S. «Nature», 1991, v. 354, p. 56.
381. Ивановский А.Л. «Успехи химии», 1999, т. 68, с. 119-135.
382. Покропивный В.В. «Порошковая металлургия», 2001, № 9/10, с. 50-63.
383. «Keram. Z.», 2003, Bd. 55, № 1, S. 40.
384. «Galvanotechnik», 2003, Bd. 94, № 1, S. 238.

385. Link S., Wang Z.L., El-Sayed M.A. «J. Phys. Chem., B», 2000, v. 104, p. 7867-7870.
386. Hong Y., Xiaoling L., Ruxiu C. et al. «Luminescence», 2002, v. 17, № 4, p. 262.
387. Nandi A., Dutta-Gupta M., Banthia A.K. «Materials Letters», 2002, v. 52, № 3, p. 203-205.
388. «Synthetic Metals», 2001, v. 121, № 1-3, p. 1-598.
389. «Chem. Eng. (USA)», 2002, v. 109, № 12, p. 23.
390. Watkins C. «Inform: Int. News Fats, Oil and Relat. Materials», 2003, v. 14, № 4, p. 168, 171.
391. Kleine Teilchen – Grosse Leistung. «Coatings», 2003, Bd. 36, № 4, S. 162-164.
392. Cyranoski D. «Nature», 2001, v. 414, № 6861, p. 240.
393. Hagenmueller R., Gommans H.H., Rinzler A.G. et al. «Chem. Phys. Letters», 2000, v. 330, p. 219-225.
394. Hu Z., Lu X., Gao J. «Adv. Mater.», 2001, v. 13, № 22, p. 1708-1712.
395. «Keram. Z.», 2003, Bd. 55, № 2, S. 116, 119.
396. «Galvanotechnik», 2002, Bd. 93, № 7, S. 1864.
397. Ульянова П.А., Фролов Ю.В., Пивкина А.Н. «Научная сессия МИФИ – 2002 (сб. научн. трудов)». – М., МИФИ, 2002, с. 150-151.
398. Förster S., Plattenberg T. «Angew. Chem. Intern. Ed.», 2002, v. 41, № 5, p. 689-714.
399. Carotenuto G. «Polymer News», 2002, v. 27, № 9, p. 311-315.
400. Chen D.R., Wendt C.H., Pui D.Y.H. «J. Nanoparticles Research», 2000, v. 2, p. 133-139.
401. Hunziker P.R., Stolz M., Aebi U. «Chimia», 2002, v. 56, № 10, p. 520-526.
402. Khopade A.J., Caruso F. «Biomacromolecules», 2002, v. 3, № 6, p. 1154-1162.
403. Tacies A., Copete V.T., Pi S.R. et al. (Cognis Deutschland GmbH). Заявка ЕПВ 1243326 (2001); РЖХ, 2003, № 14, 19Н.123П.
404. Wellinghoff S.T., Dixon H., Rawls H.R. et al. (Southwest Research Inst.). Пат. США 6410765 (2002); РЖХ, 2003, № 15, 190.135П.

405. Klee I.E., Walz U., Facher A. et al. (Dentsply De Trey GmbH). Заявка Германии 10101537 (2001); РЖХ, 2003, № 14, 190.272П.
406. Roth M., Schröder Ch., Dolhaine H. et al. (Henkel KGaA). Заявка Германии 10027950 (2000); РЖХ, 2003, № 5, 19P2.69П.
407. «Galvanotechnik», 2002, Bd. 93, № 10, S. 2643.
408. Dalmazic L., Joulin J. «Industrie ceramique et Verre», 2002-2003, № 983, p. 53-56.
409. Tu W., Liu H., Liew K.Y. «J. Colloid and Interface Sci.», 2000, v. 229, p. 453-461.
410. Maye M.M., Lou Y., Zhong C.-I. «Langmuir», 2000, v. 16, p. 7520-7523.
411. Mohamed M.M., Salama T.M., Ichikawa M. «J. Colloid and Interface Sci.», 2000, v. 224, p. 366-371.
412. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М., 2003, с. 229-230.
413. Аспекты гомогенного катализа. Пер. с англ. под ред. М.Е. Вольпина. – М., 1973.
414. Корнеев Н.Н., Попов А.Ф., Кренцель Б.А. Комплексные металлоорганические катализаторы. – Л., 1969.
415. Фельдблюм В.Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов. – М., 1978.
416. Алюминийорганические соединения. Пер. с нем. – М., 1962.
417. Bogdanovic B., Wilke G. «Brennstoff – Chemie», 1968, Bd. 49, № 11, S. 323-329.
418. Петрушанская Н.В., Курапова А.И., Фельдблюм В.Ш. «ДАН СССР», 1973, т. 211, № 3, с. 606-607.
419. Петрушанская Н.В., Курапова А.И., Фельдблюм В.Ш. «Журн. орган. химии», 1973, т. 9, № 12, с. 2620-2622; «Кинетика и катализ», 1976, т. 17, № 1, с. 262-263.
420. Коновалова Т.В. Дисс. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – Ярославский политехн. ин-т, Ярославль, 1979.
421. Poisot P., Laurelle S., Grudeon S. et al. «Nature», 2000, v. 407, p. 496-499.
422. «Atoms Japan», 2002, v. 46, № 2, p. 19-20.
423. Islam A., Sugihara H., Hara K. et al. «J. Photochem. and Photobiol., A», 2001, v. 145, № 1-2, p. 135-141.
424. Li J., Stein D., Mc Mullan C. et al. «Nature», 2001, v. 412, p. 166-169.

- 425. Lin X.M., Parthasarathy R., Jaeger H.M. «Appl. Phys. Lett.», 2001, v. 78, № 13, p. 1915-1917.
- 426. Yamaguchi H., Hirayama Y. «Appl. Phys. Lett.», 2002, v. 80, № 23, p. 4428-4430.
- 427. Lee S.B., Martin Ch.R. «Chem. Mater.», 2001, v. 13, № 10, p. 3236-3244.
- 428. Niemeger Ch.M., Adler M. «Angew. Chem. Intern. Ed.», 2002, v. 41, № 20, p. 3779-3783.
- 429. Metzger R.M. «J. Macromol. Sci., A», 2001, v. 38, № 12, p. 1499-1517.
- 430. Fuhrer M.S., Kim B.M., Dürkop T. et al. «Nano Lett.», 2002, v. 2, № 7, c. 755-759.
- 431. Unger E., Weber W. (Infinition Technologies AG). Заявка Германии 10038125 (2002); РЖХ, 2003, № 5, 19Т.134П.
- 432. «Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions: 53 Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry», Düsseldorf, 15-20 Sept. 2002 (Book of Abstracts)». – Frankfurt an Main, 2002, p.115 (цит. по РЖХ, 2003, № 17, 19Л.343).
- 433. Huang W., Taylor Sh., Fu K. et al. «Nano Lett.», 2002, v. 2, № 4, p. 311-314.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Авироль 98
Адамсит 329
Адгезивы (клеи) 64
Акрилонитрил 29
Алкиларилсульфонаты 102
Алмазоподобные молекулы (в нанохимии) 342
Алюмосиликаты 40
Альдрин 245
Альтернативные источники светового излучения 62
Аметрин 260
Амидопирин (пирамидон) 181
Амиказол (димазол) 191
Аминазин 192, 221
Аминокислоты 182
Аминопласты 23
Амфолиты 40
Аналитические (органические) реагенты 307
Анальгин 215
Анид 14
Аниониты 40
Ансамбли (в нанохимии) 342
Антибиотики 182
Антиуализаторы 59
Антидоты 233
Антимикробные средства 35
Антиоксиданты 16, 35, 90
Антипирены 16, 29, 95
Антирады 94
Антиресорберы 107
Антисептики 202
Антистатики 16, 35, 96
Антифризы 291
Антрацен 60

Анцимидол 262
Армированные пластики 16
Ароматизаторы (отдушки) 107
Асбопластики (асбест) 16
Асфальт (асфальтобетон) 43
Аттрактанты 240
Ацетилсалициловая кислота (аспирин) 181

Б

Бетон 44
Би-зет 330
Битумные материалы 43
Бромофос 246
Бумага 46
 волокнистая 47
 научно-технического назначения 48
 общего назначения 46
 плёночная 47
 синтетическая 46
 специальная 47
 фотографическая (фотобумага) 48
 галогенсеребряная 48
 для чёрно-белой фотографии 48
 для цветной фотографии 48
 глянцевая 48
 матовая 48
 несеребряная 48
 полуматовая 48
 светочувствительность 48
Букарбан 228
Бупиримат 253
Бутамид 228
Бутифос 259
Бытовая химия (и её товары) 103
 автокосметика (автопрепараты) 105, 298
 автогерметики 299
 автоочистители 299

автополироли 299
авторастворители 299
автошампуни 299
охладители 299
пусковые жидкости 299
тормозные жидкости 299
антинакипины 103, 133
антистатики 103
антифризы 299
дезодоранты 103
душистые вещества и косметика 105
замазки 103
клеи 103
краски 104
лаки 104
мастики 103
мыла 105
одоранты 103
ополаскиватели 115
пестициды 103
полироли 103, 132
пятновыводители 103
репелленты 103
чистящие средства 103, 118, 130
шампуни 103, 120, 124

В

Везикулярный процесс 57
Взрывчатые вещества 318
Ви-газ 325
Вирус (химическое строение) 338
Вискоза 34
Водородная энергетика 316
Водородно-кислородный топливный элемент 315
Волокна
 ацетатные 34
 вискозные 34

искусственные 33
полиамидные 34
природные 33
синтетические 33
термостойкие 34
углеродные 34
фторволокна 34
Вулканизация 28
Вулканизирующие агенты (ускорители вулканизации) 29
Вяжущие вещества 43

Г

Гексахлорциклогексан (гексахлоран) 245
Гексенал 181, 218
Гексоген 319
Гемоглобин 308
Гептахлор 245
Герметики 65
Гидравлические жидкости 292
Гидротропы 105
Глибенкламид 228
Глиоксим 264
Глифосин 263
Глутатион 197
Грунтовки 70

Д

Даминозид 262
Датчики магнитных полей 60
Дендримеры (в нанохимии) 337
Десиканты 240, 259
Детекторы ядерного излучения 60
Дефолианты 259
Диагностика заболеваний (с помощью жидких кристаллов) 51
Диазография (светокопирование) 58
Дигидрогептахлор (дилор) 245

Дильдрин 245
Димеризация и диспропорционирование олефинов (в производстве ПАВ) 102, 103
Димеркаптопропанол 233
Диметилглиоксим 310
Диметилсульфоксид (в качестве регулятора роста растений) 263
Диметипин 259
Дисплеи 51
Диталимфос 255
Дитианон 252
Дитиокарбаматы 251
Дитиооксамид (рубеноводородная кислота) 310
Дифосген 327
Дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ) 245
Дихлоркарбен (генерирование) 306
Дихлорциклопропанирование олефинов 306
Дихлофлуанид 252
Диэлектрики 68
Диэтиленгликольдинитрат 321
Душистые вещества 29, 137

Ж

Железобетон 46
Жидкие каучуки 66
Жидкие кристаллы 50

З

Заливочные составы 66
Замазки (мастики) 67, 70

И

Ингибиторы коррозии металлов 300
Индолилуксусная кислота (как стимулятор роста растений) 263
Информация (виды) 49
 голографическая 66

графическая 49
звуковая 49
цифровая 49
Ионол 297
Ионообменные смолы (ионообменники) 37, 308
Иприт 325
Искусственная кожа 64, 87
Искусственный фотосинтез 54
Искусственные биоматериалы (в нанотехнологии) 347

К

Капрон 14
Каптан 251
Каптафол 252
Карбоксин 254
Картон 46
Катализаторы фазового переноса (межфазные катализаторы) 306
Катенаны (в органической химии и нанохимии) 333, 335
Катиониты 40
Каучук
 натуральный 28
 синтетический 29
Каучуки синтетические
 бутадиеновые 29
 бутадиен-нитрильные 29
 бутадиен-стирольные 29
 жидкие 29
 кремнийорганические 29
 натрий-бутадиеновые 29
 общего назначения 29
 полисульфидные (тиоколы) 29
 порошкообразные 29
 специального назначения 29
 углеводородные 29
 уретановые 29
 хлоропреновые 29
Китацин 254

Клеи (адгезивы) 64
 бытовые 68
 карбамидные 64
 неорганические 64, 69
 органические 64
 полиуретановые 64
 полиэфирные 64, 69
 природные 64, 69
 резиновые 64
 синтетические 64, 69
 технические 71
 универсальные 68
 фенол-формальдегидные 65
 эпоксидные 64
Компаунды 64, 67
Комплексообразователи (комплексоны) 307
Комплексы с переносом заряда 60
Комплексы типа «хозяин-гость» (в нанохимии) 344
Композиции 53
 фотоотверждаемые 53
 фотополимеризующиеся 53
Композиционные материалы (композиты) 9, 16, 88
Конденсаторы 68
Конен 255
Красители 16, 29
Красители синтетические 72
 активные 83
 арилметановые 75
 азиновые 77
 азокрасители 77
 азометиновые 78
 антрахиноновые 76
 дисперсные 83
 катионные 84
 кислотные 82
 кубовые 83
 прямые 81
 сернистые 82

тиазиновые 79
хинониминовые 79
Краун-эфиры (в органической химии и нанохимии) 333

Л

Лазеры 60
Лаки 64, 73
Лакокрасочные материалы 67, 76
Лакокрасочные покрытия 64, 73
Латексы 28, 66
Левомецитин 204

М

Макроциклы (в нанохимии) 333, 334
Мастики (замазки) 67, 71
Материалы 49
 двухфотонные поглощающие 52
 для аэрокосмической техники 27
 жидкокристаллические 49
 магнитооптические 51
 оптические 49
 полупроводниковые 60
 регистрирующие 53
 фотоматериалы 49
 электрооптические 49
Матрицы (неорганические, органические, полимерные) 40
Мембраны 40
Мепикватхлорид 262
Мерказолил (метимизол) 183, 230
Меркаптаны (применение) 197
Металлопластики 16
Метатезис олефинов и циклоолефинов в синтезе новых бактерицидов 241
Метеразин 192
Метилпаратион (метафос) 246
Метилтиоурацил 190, 230

Метионин 88, 198
Метисазон 190
Методы исследования наночастиц 332
 дифракция нейтронов 332
 зондовая микроскопия 332
 с помощью атомно-силового микроскопа 332
 масс-спектрометрия 332
 рентгенография 332
 рентгенофлюоресцентная спектроскопия 332
 электронная микроскопия 332
 просвечивающая 332
 сканирующая 332
 электронно-оптические методы 332
Методы получения наночастиц 332
 золь-гель метод 332
 криохимический метод 332
 лазерный метод 332
 механический и механохимический методы 332
 плазменный метод 332
 самораспространяющийся высокотемпературный синтез
 (CVC) 232
 ударно-волновой метод 332
 электро-коррозионный метод 332
Метоксихлор 245
Микрокалькуляторы 51
МикролитогRAFия 55
Микросхемы интегральные 55
Микроэлектроника 51
Модификаторы (для полимерных материалов) 89
Молекулярные компьютеры (как объекты нанотехнологии) 355
Мономеры 66
 акриловые 66
 виниловые 66
Муравьиная кислота (в качестве консерванта) 203
Мыла 105

Н

- Найлон 35
- Нанобиология 331
- Наноматериалы 331, 345, 348
- Наноразмерные объекты и устройства 331, 353
- Нанотехнология 331, 345, 347, 348, 349, 350, 356
 - в биологии и медицине 347
 - в мембранных технологиях 354
 - в наномеханических устройствах 354
 - в наноэлектронике 355
 - в новых источниках электрического тока 351
 - в охране окружающей среды 349
 - в производстве новых материалов 346
- Нанохимия 331
 - нанохимия и катализ 349
- Наночастицы 332, 340, 342
 - алмазоподобные углеродные 342
 - комбинированные 341
 - нановолокна 342
 - наноленты 342
 - нанолуковицы 342
 - наноплёнки 342
 - нанопроволоки 342
 - наностержни 342
 - наносферы 342
 - нанотрубки 342
 - неорганические 342
 - углеродные 342
 - фуллереносодержащие 340
- Наноэлектроника 331, 355
- Наполнители 29
- Нетканые материалы 46
- Нитроглицерин 321

О

- Огнезащитные средства 35

Озон (для обеззараживания воздуха в помещениях) 203
Оксикарбоксин 254
Октоген 323
Отбеливатели 86, 107, 133
 бесхлорные 134
 оптические 8, 107
 пероксидные 107, 137
 химические 86, 133
 хлорные 133
Оптические устройства 51
 зеркала 51
 линзы 51, 53
Органические вещества сельскохозяйственного назначения 238
 удобрения 239
 бактериальные 239
 зелёные 239
 компосты 239
 местные 239
 минеральные 239
 органические 239
 промышленные 239
 химические 239
Органические магнетики (в нанотехнологии) 345
Органические полиэлектролиты 314
Органические растворители 266
Отравляющие вещества 324

II

Паклобутразол 263
Пеногасители 107
Пенопласты 16
Пестициды 240
 авициды 256
 акарициды 240, 250
 акарофунгициды 250
 альгициды 240
 бактерициды 240

- гербициды 240
- десиканты 240, 259
- дефолианты 259
- зооциды 240
- инсектициды 240
 - серосодержащие 246
 - системного действия 247
 - фосфорорганические 246
- инсектоакарициды 250
- родентициды 256
- фумиганты 257
- фунгициды 240, 249
 - контактные 249
 - сераорганические 251, 255
 - системные 249
- Печатные платы (для компьютеров) 55
- Пиразофос 255
- Пирен 60
- Пиротехнические составы 318, 320, 324
- Планарная технология 55
- Пластификаторы 16, 18
- Пластификаторы (для полимерных материалов) 91
 - для поливинилхлорида 92
 - кремнийорганические 95
 - полиэфирные 92
 - фосфатные 92
 - эпоксидные 95
- Пластические массы (пластмассы) 15, 38
- Плёнки 67, 68
 - для полиэтиленовых пакетов 68
 - многослойные 67
 - однослойные 67
 - полипропиленовые 67
 - полистирольные 68
 - полисульфоновые 68
- Плёнкообразователи 67
- Плифенат 245
- Поверхностно-активные вещества (ПАВ) 99

- амфотерные 100
- анионоактивные 100
- катионоактивные 100
- неионогенные 100
- Полиакрилонитрил 13
- Полиамиды 16
- Полиаминосультфоны 15
- Полиамфолиты 37
- Полиариленсультфиды 15, 25
- Полиариленсультфоны 16, 26
- Полибензотиазолы 36
- Полибутадиен 11
- Поливинилацетат 12
- Поливиниловый спирт 12
- Поливинилхлорид (ПВХ) 11, 16, 92
- Полигетероарилены 36
- Полиизобутилен 10
- Полиизопрен 11
- Поликарбонаты 16, 22
- Поликислоты 37
- Поликонденсация 25
- Полимербетон 42
- Полимеризация 9
- Полимерные материалы 9
- Полимеры
 - в строительстве 42
 - карбамидоформальдегидные 13
 - серосодержащие 16
 - сорбенты полимерные 15, 42
 - фенолформальдегидные 13
- Полиметилметакрилат 12
- Полиорганосилоксаны 14
- Полиоснования 37
- Полипропилен 18
- Полистирол 19
- Полисультфидсультфоны 15
- Полисультфонсультфиды 24
- Полисультфоны 24

Политетрафторэтилен 11
Полиуретаны 16
Полиформальдегид 13, 21
Полифениленэфирсульфоны 24
Полихлоропрен 12
Полиэлектролиты 37
Полиэтилен 10
Полупроводники органические 59
Порообразователи 29, 92
Порфирины 53
Присадки к смазочным маслам 294, 295
 антикоррозионные 295
 антиокислительные 295
 антипенные 295
 антипиттинговые 296
 вязкостные (загущающие) 295
 депрессорные 295
 деэмульгаторы 295
 металлоплакирующие 296
 моющие 295
 полифункциональные 296
 противозадирные 296
 противоизносные 294
Присадки к топливам 297
 антиводокристаллизаторы 298
 антистатические 298
 антидетонаторы 297
 антиоксиданты 297
 биоцидные 297
 деактиваторы металлов 297
 депрессорные 298
 противодымные 297
 противонагарные 297
Проводники неметаллические (органические) 59
Противоградовые средства 324
Противозачаточные средства 232
Противостарители 29

Р

- Радиозащитные средства (радиопротекторы) 233
- Реагенты (для улучшения свойств полимерных материалов) 89
- Регуляторы вязкости 35
- Регуляторы набухания (для резин) 296
- Регуляторы роста растений 259
 - ретарданты 262
- Регуляторы фильтрации буровых растворов 38
- Резинотехнические изделия (РТИ) 30
- Резины 28
 - губчатые и пористые 30
 - коррозионностойкие 30
 - масло- и бензостойкие 30
 - общего назначения 30
 - огнестойкие 30
 - пищевого и медицинского назначения 30
 - прозрачные и цветные 30
 - тиоколовые 31
 - радиационностойкие 30
 - тепло- и морозостойкие 30
- Репелленты 258
- Репрография 57
- Ротаксаны (в нанохимии) 333
- Рубероид 43

С

- Сверхпроводники 61
- Светодиоды органические 53, 60
- Светокопировальная техника 48
- Светостабилизаторы 16
- Сенсибилизаторы 48
- Сера 44
 - в качестве фунгицида, акарицида, ретарданта и др. 249, 250, 261
 - газовая (в строительстве) 45
 - полимерная (в строительстве) 44

Синтетические душистые вещества 137
 анетол (запах аниса) 139
 апельсиналь 142, 150
 бензальдегид (запах горького миндаля) 142
 бензилацетат (запах жасмина) 145, 269
 ванилин 140
 гераниол 141
 жасмин-альдегид (запах жасмина) 138
 кетон малины (запах малины) 144
 лилиальальдегид (запах лилии) 143
 макроциклические кетоны (запахи камфоры, кедра и мускуса)
 140
 пара-крезилацетат (запах нарцисса) 145
 пихтасин (запах хвои) 146
 спирт листьев (запах зелёной листвы) 140, 144
 фенилацетальдегид (запах гиацинта) 141, 143
 фенилэтилацетат (запах гардении) 141
 фенилэтиловый спирт (запах розы) 141
 фолион (запах фиалки) 137
 френаль (запах арбуза) 141
 цитраль и его производные 145, 152
 эвгенол (запах гвоздики) 141
 эсперон (запах мускуса) 150
 Синтетические (органические) металлы 59
 Синтетические латексы 305
 Синтетические лекарственные средства 168
 адренолитические 182
 анальгезирующие, жаропонижающие и противовоспалитель-
 ные 174, 215
 антиаритмические 192
 антигельминтные 209
 антигистаминные 192, 225
 антидепрессанты 196
 антиревматические 219
 анти tireоидные 190, 230
 вяжущие 182
 гинекологические 232
 нейролептики 192, 217, 221

- против ВИЧ 211
- против глазных болезней 231
- противовирусные 190
- противогрибковые 191
- противодиабетические 189, 227
- противокашлевые и противорвотные 216
- противомикробные 178, 180, 202
- противоопухолевые 191, 209
- противотуберкулёзные 199, 209
- психотропные 176, 218
- сердечно-сосудистые 173, 212
- слабительные 182
- снотворные 176, 218
- сосудорасширяющие 196
- средства для наркоза 172, 218
- сульфаниламидные препараты 182
- Синтетические лекарственные средства комбинированного действия 234
 - сераорганические 235
 - с контролируемым высвобождением активных ингредиентов 237
- Синтетические моющие средства (СМС) 103
 - аэрозольные 104
 - жидкие 104
 - кусковые 104
 - сыпучие 104
 - пастообразные 104
- Ситаллы 50
- Смазки 64, 72, 73
- Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) 73
- Смазочные масла 72, 292
 - консервационные 73
 - медицинские 73
 - моторные (автолы) 73
 - парфюмерные 73
 - приборные 73
 - редукторные 73
 - технологические 73

- трансмиссионные 73
- Солнечная энергетика 60
- Средства для дезинфекции (в синтетических моющих средствах) 107
- Средства для хранения и передачи информации 42
- Средства для протезирования зубов 232
- Средства защиты растений 204, 244
- Стабилизаторы 35
 - для полимерных материалов 90
- Стеклопластики 16
- Сульфаниламид (стрептоцид) 186, 190
- Сульфаниламидные препараты 186
 - сульгин 187
 - сульфадимезин 186
 - сульфадиметоксин 187
 - сульфазин 186
 - сульфален 187
 - сульфапиридазин 187
 - сульфацил 186
 - унитиол 183
 - уросульфан 191
- Сульфокатиониты 41
- Сульфониевые соли 59
- Супрамолекулярная химия 331, 337
- Сшивающие агенты 41

Т

- Текстильно-вспомогательные вещества 97
 - сераорганические 97
- Термография 58
- Термометры (высокоточные) 60
- Термопласты 17
- Термоэластопласты 29
- Тетрабутиламмонийбромид (как межфазный катализатор) 306
- Тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД) 204
- Тетрасул 250
- Тетраэтилсвинец (ТЭС) 297

Тетраэтилтиурамдисульфид (тетурам) 190
Тефлон 20
Технические жидкости 267, 291
 амортизационные 291
 антиобледенительные (антифризы) 291
 гидравлические 291
 промывочные 291
 пусковые 291
 разделительные 291
 смазочно-охлаждающие (СОЖ) 291
 тормозные 291
Тиодепин 191
Тиомочевина (в качестве ретарданта для ускорения прорастания картофеля) 264
Тиопентал-натрий 184, 218, 219
Тиофанат 253
Тиофосфамид 191
Тиристоры 60
Толилфлуанид 252
Топливные элементы 314
Транзисторы 61, 63
Третичный гексиловый спирт (синтез и применение в качестве флотореагента) 303
Триметилфосфат (в качестве присадки к топливам) 297
Тринитротолуол (тротил, тол) 322
Тринитрофенол (пикриновая кислота) 322
Тритион 199
Трифтазин 193
Триэтилбензиламмонийхлорид (как межфазный катализатор) 306
Триэтилперазин (торекан) 194

У

Углепластики 16
Узлы (в нанохимии) 333, 335
Унитиол 233
Ускорители вулканизации (в производстве резины) 89

дитиокарбаматы 89
ксантогенаты 89
пероксиды 89
сульфенамиды 89
тиазолы 89
тиурамы 89
Устройства
оптические 63
электролюминесцентные 63
электронные 63
электрооптические 63
электрофотографические 63

Ф

Фенитроцион 246
Фенол 182
Фенолфталеин 182
Фенопласты 22
Фенотиазин и его производные (как нейролептики) 222, 226
Фентион 246
Фенхлорфос 246
Ферменты 181
Ферромагнетики органические 64
Физиологически активные вещества (ФАВ) 168
Флотация и флотореагенты 301, 302
Фолекс 259
Фолпет 252
Формальдегид (формалин) 203
Фосген 327
Фотодетекторы 52
Фотолиитография 54, 55
Фотоника (в нанотехнологии) 345
Фотоприёмники (в нанотехнологии) 345
Фоторезисты 55, 57
Фотосинтез 307
Фототермография 59
Фотохромный процесс 57

Фталазол 187
Фталоцианины (в нанохимии) 334
Фторопласты 16, 20
Фторфеназин 193
Фуллерены (в нанохимии) 340, 341
Фуросемид 225

Х

Хайпалон (ХСПЭ) 32
Химическая модификация полимеров 32, 39
Химические источники электрического тока 314
Хиносан 254
Хлорамины 203
 хлорамин Б 185, 202
Хлорная известь 203
Хлорофилл 307
Хлорпропамид 228
Хлорталидон (гигротон) 225
Хлортион 246
Хлорфеноксисукусная кислота (как средство для предотвращения предуборочного опадения плодов) 264
Хлорхолинхлорид 262
Хлорцикламид 228

Ц

Целлюлоза 34
Цемент 43
Цеолиты 40
Цефалоспорины 170, 182
Цианофос 246
Цикламид 228
Циклометиазид 224
Циклоолефины (в синтезе лекарственных средств) 210
Циклоолефины и их метатезисная полимеризация (в нанохимии) 339

Циклопропилацетилен (синтез и применение для получения лекарств против ВИЧ) 207
Циклосерин 204
Цистеамин 197
Цистеин 182, 197
Цистин 197
Цифровая фотография (перспективные материалы для применения) 49

Э

Экстрагенты 307
Эластомеры 28
Электроды (в химических источниках тока) 61
Электронные часы и материалы для их изготовления 51
Электролиты (для ПАВ) 105
Электрофотография (используемые материалы) 59, 63
Эмали 66
Эмульгаторы 304
Эмульсионная полимеризация 304
Эндосульфат 245
Этазол 186
Этаперазин 192
Этефон 262
Этилендиаминтетрауксусная кислота (в качестве комплексона) 308
Этионамид 189
Этролы 21

Научное издание

Ю.А. Москвичев, В.Ш. Фельдблюм

ХИМИЯ В НАШЕЙ ЖИЗНИ
(продукты органического синтеза
и их применение)

Компьютерный набор и верстка М.Е. Ладинин, С.В. Руденко

Корректura и подготовка оригинал-макета Л.С. Кокина

План 2007

Подписано в печать 21.03.2007. Формат 60х84 1/16. Бумага белая. Печать ризограф.

Усл. печ. л. 23,94. Уч.-изд. л. 23,91.

Тираж 500. Заказ 418.

Ярославский государственный технический университет
150023, Ярославль, Московский пр., 88

Типография Ярославского государственного технического университета
150000, Ярославль, ул. Советская, 14а