Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Владимирский государственный университет

Н. А. ОРЛИН

ХИМИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Учебное пособие

Владимир 2005

УДК 54+547
ББК 24.239
О 66

Рецензенты:
Доктор медицинских наук, профессор
Владимирского государственного педагогического университета
Н.П. Ларионов

Кандидат химических наук, доцент
Владимирского государственного педагогического университета
С.Ю. Морев

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Владимирского государственного университета

О 66 **Орлин, Н. А.** Химия специальных веществ: учеб. пособие / Н. А. Орлин ; Владим. гос. ун-т. – Владимир: Ред.-издат. комплекс ВлГУ, 2005. – 116 с. – ISBN 5-89368-538-5.

Содержит материал по химии сильнодействующих соединений, получаемых как из природных источников (алкалоиды, яды, пищевые добавки), так и синтетическим путем (взрывчатые вещества, пестициды, боевые отравляющие вещества). В каждой главе даны характеристика соответствующего класса соединений, их химическая особенность, а также специфическое влияние на биологические объекты, дидактический материал.

Предназначено для студентов высших учебных заведений специальности 011000 – химия, изучающих спецкурс «Химия специальных веществ», а также студентов других специальностей, изучающих данный курс в разделе дисциплин по выбору.

Библиогр.: 15 назв.

УДК 54+547
ББК 24.239

ISBN 5-89368-538-5

© Владимирский государственный университет, 2005

Предисловие

Курс «Химия специальных веществ», изучаемый студентами специальности 011000 – химия, построен на стыке различных химических дисциплин. Первых две главы посвящены химии природных сильнодействующих соединений – алкалоидов, наркотических и ядовитых веществ. Обращено особое внимание на осторожное обращение с этими соединениями, ибо попадание их во внутрь человека или животного приводит к нарушению жизнедеятельности и даже к смертельному исходу. В главах, посвященных биологически активным веществам, препаратам косметической химии, а также пищевым добавкам, рассматривается, наоборот, полезность этих химических соединений, ибо без них невозможна нормальная жизнедеятельность живого организма. Без витаминов, пищевых добавок и косметических средств современный человек не представляет своей повседневной жизни.

В главе «Ликеро-водочные» изделия рассматривается весь спектр этих благородных напитков, именно благородных и полезных, если к ним относиться как к химическим веществам и применять их в тех дозах, которые рекомендованы человеку в конкретном случае.

В двух последних главах широко обсуждается химия взрывчатых веществ и пестицидов. И те и другие соединения, несущие смерть живому и разрушение экосреды, требуют особого к ним отношения и внимания в применении, чтобы их использование было только во благо человека и природы.

В конце каждой главы приведены контрольные вопросы, ответы на которые позволят студенту проверить степень усвоения материала главы.

ВВЕДЕНИЕ

Специализация студента-химика специальности 011000 – химия по направлению экспертной химии, химии окружающей среды и химической безопасности предполагает освоение в вузе ряда специфических классов соединений, обладающих наиболее ярко выраженными сильнодействующими на живой организм и окружающую среду свойствами. Трудно себе представить настоящего химика-эксперта без знаний химии таких соединений, как алкалоиды, ядовитых и наркотических веществ, нитросоединений и взрывчатых веществ, биологически активных и косметических препаратов, пищевых добавок и пестицидов. Химик-эксперт должен, используя багаж знаний по химии специальных веществ, уметь правильно оценить степень воздействия указанных веществ или препаратов на живой объект или окружающую среду. Химик-аналитик, работающий в криминалистике, обязан владеть навыками изоляции ядовитых и сильнодействующих веществ из биологического материала, присланного на экспертизу, уметь доказать наличие или отсутствие данных веществ, а также, если присутствуют, то в каком количестве. Все вышеуказанное требует от химика-эксперта высокого профессионализма, знаний основ неорганической, органической, физической химии и химии специальных веществ и аналитического мышления.

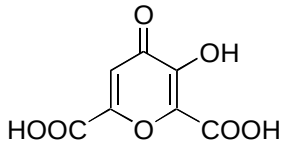
Задача данного учебного пособия – дать студенту в компактном виде сведения по химии и технологии как природных, так и синтетических веществ, имеющих огромное значение в повседневной жизни общества.

Глава 1. **АЛКАЛОИДЫ**

Алкалоиды – класс специальных органических соединений в основном растительного (реже животного) происхождения, имеющих разнообразную сложную структуру и содержащих азот, как правило, в гетероцикле (чаще всего пяти- или шестичленном), с которым связаны другие кольца. Свое название алкалоиды получили из-за наличия атома азота в молекулах, дающего им основной характер. Алкалоид означает «подобный щелочи». Поэтому алкалоиды образуют соли с кислотами, и в такой форме они встречаются в природе.

В настоящее время число известных алкалоидов приближается к 10 000. Со времени открытия первых представителей данного класса соединений прошло более 150 лет. Интерес к ним большой. Алкалоиды обладают высокой физиологической активностью, находят применение в медицине, ветеринарии, пищевой промышленности, сельском хозяйстве. Это и наркотики, и яды. Ценность алкалоидов определяется тем, что их препараты являются быстродействующими.

В растениях, как правило, находится смесь алкалоидов в виде солей органических кислот, чаще *яблочной, лимонной, щавелевой.* Однако некоторые алкалоиды встречаются в растениях в виде солей специфических кислот, например *меконовой*:

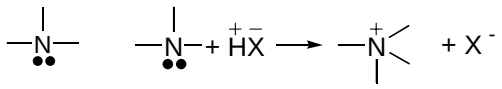


Содержание алкалоидов в растениях невелико. В большинстве случаев – десятые доли процента, и лишь очень редко суммарное содержание алкалоидов достигает 10 – 15 % (алкалоиды опия).

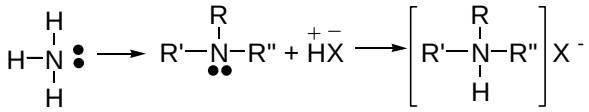
Алкалоиды у некоторых растений содержатся в значительном количестве во всех их частях, например красавка, но у большинства растений они преобладают только в какой-либо одной части. У одних – наибольшее количество накапливается в листьях (китайский чай, черная белена); у других – в плодах или семенах (индийский дурман, чилибуха); у третьих – в корнях (змеиная рауфольфия, карниолийская скополия) или в коре (красносоковая цинхона).

По *физическим свойствам* почти все алкалоиды – твердые кристаллические вещества, главным образом бесцветные, без запаха и с горьким вкусом. Большинство алкалоидов оптически активные соединения.

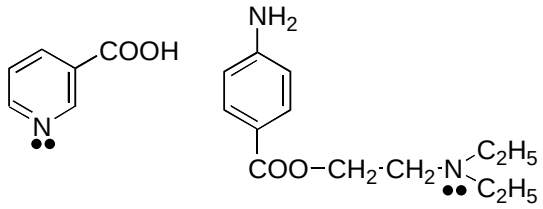
С химической точки зрения алкалоиды – органические вещества основного характера, так как содержащийся в них третичный азот способен присоединять протон H^+ от кислоты за счет неподеленной пары электронов по типу аммонийных солей:



Алкалоиды можно рассматривать как производные аммиака NH_3, атомы водорода которого замещены радикалами



Такими же свойствами обладают и азотсодержащие основания, где имеется третичный азот, который находится либо в цикле (гетероциклический азот), либо в боковой цепи, например

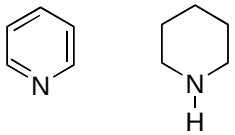


По химическому строению алкалоиды представляют собой разнообразные структуры: это могут быть соединения с одной и многими карбоциклическими, гетероциклическими и открытыми углеродными цепями.

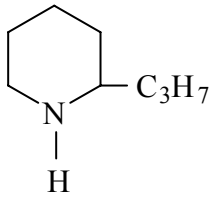
Классификация

В основу классификации положен характер углеродно-азотистого цикла молекулы алкалоида.

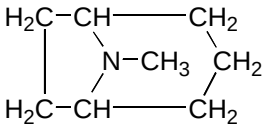
1. Производные пиридина и пиперидина (*лобелин* и его спутники):



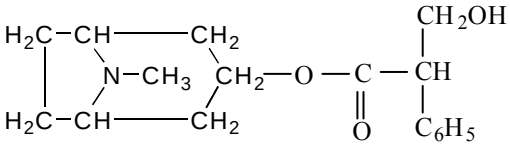
Например кониин:



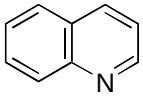
2. Производные тропана (*атропин, гиосциамин, скополамин, кокаин*):



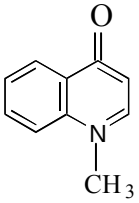
Например атропин:



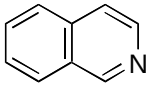
3. Производные хинолина (*хинин, хинидин, цинхолин*):



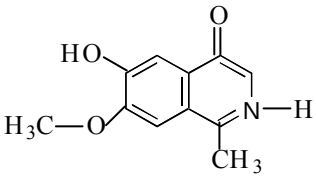
Например эхинопсин:



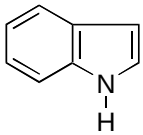
4. Производные изохинолина (*опийные алкалоиды*):



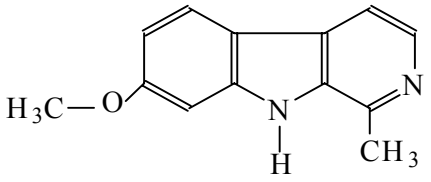
Например сальсолин:



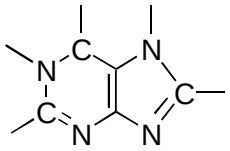
5. Производные индола (*физостигмин, стрихнин, резерпин*):



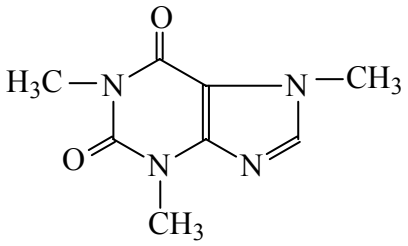
Например гармин:



6. Производные пурина (*кофеин, теобромин, теофиллин*):



Например кофеин:



Достаточно полную классификацию алколоидов разработал академик А.П. Орехов. По этой классификации алкалоиды разделены на двенадцать групп. Причем большинство групп поделены еще и на подгруппы.

В молекулах алкалоидов наряду с углеродом, азотом, водородом и кислородом могут содержаться и другие атомы, в частности S, Cl, Br.

Обычно алкалоидам присваивают тривиальные названия, используя видовые или родовые названия алкалоидоносов (растений) с прибавлением суффикса «-ин».

Например «атропин» – от растения *atropa belladonna.* По степени воздействия на живой организм (человека) алкалоиды можно разделить на три группы: наркотики, яды и лекарственные вещества.

Реакции идентификации алкалоидов

Для обнаружения алкалоидов применяют общие, т.е. групповые реакции, присущие целой группе алкалоидов, и частные реакции, специфичные для того или другого индивидуального алкалоида, обусловленные особенностями химических свойств и строения данного алкалоида, наличием тех или других функциональных групп.

Общие (групповые) реакции основаны на способности алкалоидов как оснований образовывать простые или комплексные соли с различными кислотами, солями тяжелых металлов, комплексными йодидами и другими веществами. Продукты взаимодействия этих реактивов с алкалоидами, как правило, нерастворимы в воде, поэтому данные реакции называют реакциями осаждения, а реактивы – осадителями.

Из общеалкалоидных осадительных реактивов наиболее часто применяют следующие.

1. Раствор йода в йодиде калия (реактив Бушарда, Вагнера, Люголя):

$$I_2 \cdot KI \rightarrow KI_3$$

С подкисленным водным раствором солей алкалоидов дает бурые осадки. Реактивы Бушарда, Люголя и Вагнера отличаются лишь разной концентрацией йода и йодида калия.

2. Раствор йодида ртути в йодиде калия (реактив Майера):

$$HqI_2 \cdot 2KI \rightarrow K_2[HqI_4]$$

С большинством алкалоидов в подкисленных или нейтральных растворах дает осадки белого или слегка желтоватого цвета; осаждает почти все алкалоиды, за исключением кофеина и колхицина.

3. Раствор йодида висмута в йодиде калия (реактив Дрогендорфа):

$$BiI_3 \cdot KI \rightarrow K[BiI_4]$$

Реактив дает с растворами сернокислых и хлороводородных солей алкалоидов аморфные и реже кристаллические осадки оранжево-красного или красновато-коричневого цвета.

4. Фосфорномолибденовая кислота (реактив Зонненштейна):

$$H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O$$

Реактив является одним из наиболее чувствительных на алкалоиды; дает аморфные осадки желтоватого цвета, которые вследствие восстановления молибденовой кислоты через некоторое время приобретают синее и зеленое окрашивание.

5. Фосфорновольфрамовая кислота (реактив Шейблера):

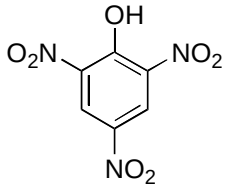
$$H_3PO_4 \cdot 12WoO_3 \cdot H_2O$$

Реактив почти со всеми алкалоидами образует аморфные осадки белого цвета.

6. Свежеприготовленный 10 %-й водный раствор танина с 10 %-м раствором этилового спирта.

С солями алкалоидов в нейтральной и слабокислой среде образует осадки белого или желтого цвета.

7. Пикриновая кислота (1 %-й водный раствор):



Почти со всеми алкалоидами, кроме кофеина, колхицина, кониина, морфина и теобромина, образует пикриты – осадки желтого цвета.

Кроме *реакций осаждения*, для выявления алкалоидов характерны *реакции окрашивания*, которые основаны либо на химической реакции отнятия воды, либо на окислении алкалоидов, либо на конденсации с альдегидами. Все эти реакции протекают в присутствии концентрированной серной кислоты, поглощающей воду, и базируются на особенностях химической структуры молекул алкалоидов, их функциональных групп.

Наиболее распространенными реактивами, дающими окрашенные продукты взаимодействия с некоторыми алкалоидами, являются: чистая концентрированная серная кислота, концентрированная азотная кислота и смесь этих кислот (реактив Эрдмана); смесь концентрированной серной кислоты и триоксида молибдена H_2SO_4 + MoO_3 (реактив Фреда); смесь формальдегида и концентрированной серной кислоты CH_2O + H_2SO_4 (реактив Марки). Все эти реактивы избирательны для того или другого алкалоида.

Например морфин – концентрированная H_2SO_4 – окрашивает в бледно-синий цвет, переходящий в красноватый, а при нагревании – в красно-фиолетовый. Концентрированная HNO_3 дает оранжевое окрашивание, переходящее в желтое. Реактив Эрдмана (H_2SO_4 + HNO_3) – желтое окрашивание. Реактив Фреда (H_2SO_4 + MoO_3) – фиолетово-красное, переходящее в зеленое. Реактив Марки (H_2SO_4 + CH_2O) – фиолетовое, при нагревании переходящее в темно-бурое.

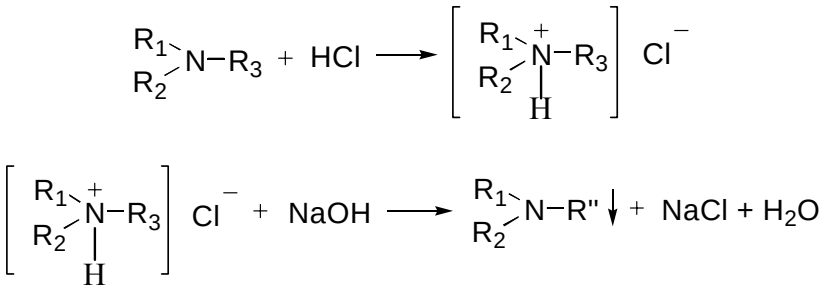
Составлены специальные таблицы, где приведены цвета алкалоидов при действии на них указанных реактивов.

Методы количественного определения

Могут быть использованы *гравиметрические, титриметрические и физико-химические* методы.

Гравиметрический метод применяется чаще всего в том случае, когда алкалоид находится в лекарственных смесях. Сущность этого метода состоит в том, что определяют массу основания алкалоида, выделенного из солей после удаления растворителя. Для этого хлорофорные или эфирные извлечения алкалоида-основания фильтруют во взвешенную колбу, растворитель отгоняют. Остаток высушивают до постоянной массы, охлаждают и взвешивают. Массу основания, если нужно, пересчитывают на массу соли.

Из *титриметрических методов* наиболее распространенным является метод *нейтрализации*. Основания алкалоидов титруют кислотой, а соли – соответственно гидроксидами в присутствии органического растворителя, извлекающего основание алкалоида, которое образуется в процессе титрования соли. Схематично процесс титрования основания алкалоида и соли можно представить следующим образом:



В настоящее время Государственной фармакопеей (ГФ) для количественного определения алкалоидов как оснований, так и солей принят *метод кислотно-основного титрования в неводных средах.* Препараты алкалоидов в виде солей галогеноводородных кислот определяются по основанию, т.е. по физиологически активной части молекулы алкалоида (одно из преимуществ данного метода).

В этом случае неводным растворителем служит ледяная или безводная уксусная кислота, титрантом – перхлорная кислота $HClO_4$; индикатор – кристаллический фиолетовый.

Титрование проводится в присутствии ацетона и дихлорида ртути, чтобы устранить влияние хлорид-иона на процесс титрования.

Процесс неводного титрования соли алкалоида протекает по реакции:

$$2\left[\begin{matrix} R_1 \diagdown \\ R_2 \diagdown \end{matrix} \overset{+}{\underset{\underset{H}{|}}{N}} - R_3\right] Cl^- + Hg(CH_3COOH)_2 + 2HClO_4 \xrightarrow[\text{áåçâî äí .}]{CH_3COOH}$$

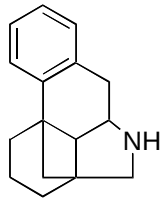
$$\longrightarrow 2\left[\begin{matrix} R_1 \diagdown \\ R_2 \diagdown \end{matrix} \overset{+}{\underset{\underset{H}{|}}{N}} - R_3\right] ClO_4^- + HgCl_2 + 2CH_3COOH$$

Для количественных определений некоторых алкалоидов можно применить метод осаждения, используя различные осадители: нитрат серебра, йод и др. Например, до включения в ГФ метода неводного титрования кофеин определяли йодометрически – при осаждении его раствором йода в виде нерастворимого в воде периодида, избыток йода оттитровывали тиосульфатом натрия.

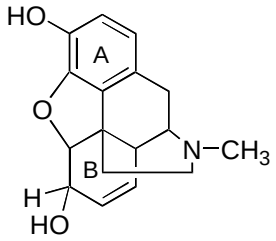
В последние годы стали широко применяться физико-химические методы (хроматографические, фотометрические и др.)

Рассмотрим подробнее химию алкалоида *морфина*.

Морфин вместе со своими многочисленными спутниками содержится в опии, получаемом из опийного снотворного мака *Papaver somniferum.* Источником получения морфина в настоящее время служат коробочки масличного мака, в которых содержание морфина составляет в среднем от 0,5 до 0,8 %. В основе сложной структуры морфина лежит морфинон. Морфин является эпоксипроизводным морфинона:



Ì î ðô èí î í



Ì î ðô èí

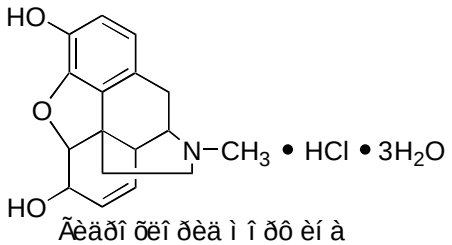
Наличие характерных функциональных групп в молекуле морфина (фенольной гидроксидной группы в кольце А и вторично-спиртовой – в

кольце В) обусловливает возможность образования целого ряда его производных, имеющих значение лекарственных препаратов, например эфиров морфина, образованных за счет фенольной ОН-группы (кодеин, гидрохлорид этилморфин).

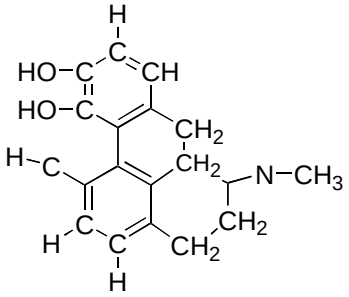
Из других производных морфина находит применение в медицине апоморфин, который получается из морфина путем отщепления от него молекулы воды при нагревании.

Имея в молекуле N-метильную группу (третичный атом азота), морфин является довольно сильным третичным основанием, способным давать соли с кислотами.

Например гидрохлорид морфина:



Ãèäðîõëîðèä ìîðôèíà



Àïîìîðôèí

Получение. Морфин впервые был выделен из опия в 1804 г. французским фармацевтом Сегэном, а затем в 1806 г. Сертюрнер выделил его в чистом кристаллическом виде и описал впервые как *основание*. Спустя 100 лет после открытия морфина была установлена его структурная формула, которую затем подтвердили синтезом.

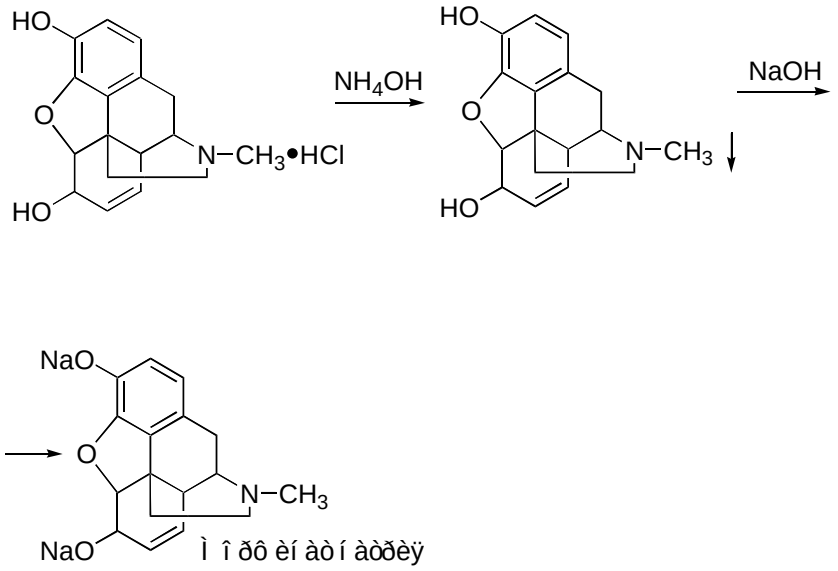
Гидрохлорид морфина представляет собой белые игольчатые кристаллы или белый кристаллический порошок, слегка желтеющий при хранении. Медленно растворяется в воде, трудно – в этиловом спирте, еще труднее – в хлороформе и эфире.

Определение подлинности. В основу реакции идентификации положены химические свойства, определяемые функциональными группами вещества.

Так, наличие фенольного гидроксила в молекуле подтверждается:

а) реакцией с реактивом Марки – возникает пурпурное окрашивание, быстро переходящее в сине-фиолетовое (отличие от кодеина).

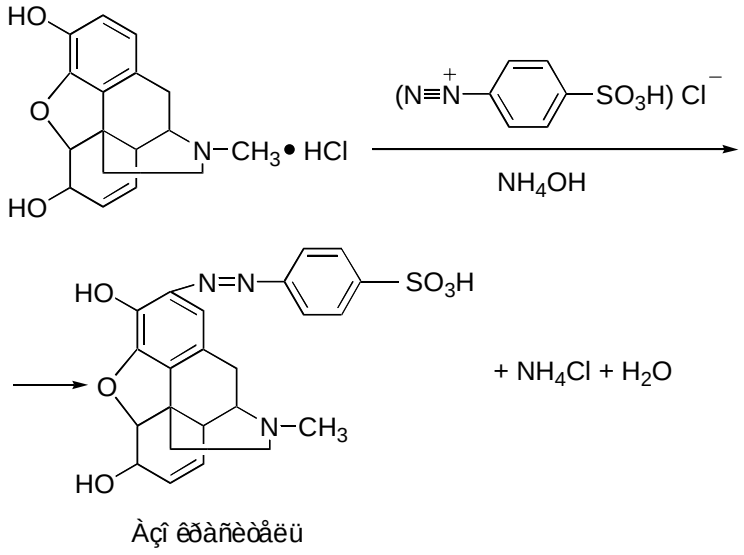
б) осаждением раствором аммиака основания морфина, растворяющегося в избытке гидроксида натрия:



Кроме указанных фармакопейных реакций на фенольную группу, можно привести:

а) реакцию с хлоридом железа (III) – сине-фиолетовое окрашивание;

б) реакцию сочетания с солями диазония в щелочной среде – образование азокрасителя.



С общеалкалоидными реактивами гидрохлорид морфина образует осадки различного цвета. Наиболее чувствительной является реакция с раствором молибдата аммония в присутствии концентрированной H_2SO_4

(фиолетовое окрашивание, переходящее в синее, при стоянии окраска переходит в зеленую). Эту реакцию ГФ приводит как одну из реакций, подтверждающих подлинность препарата. Количественное определение содержания вещества проводится методом кислотно-основного титрования в неводных средах. Ценность алкалоидов заключается в том, что препараты на их основе являются быстродействующими. По степени воздействия делятся на три группы: наркотические вещества, яды и лекарственные средства.

Наркотические вещества (средства для наркоза)

Вызывают обратимое угнетение функций центральной нервной системы, которое сопровождается потерей сознания, утратой чувствительности, снижением рефлекторной возбудимости и мышечного тонуса. Различают ингаляционные наркотики (фторотан, хлороформ и др.) и неингаляционные (гексенол, предион, пропанидид и др.)

Наркотики – вещества, вызывающие чувство физического и психологического комфорта и благополучия.

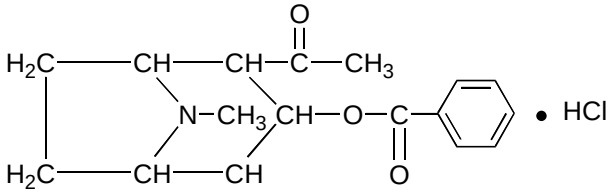
Наркомания (токсикомания) – это болезненное стремление постоянно получать эйфоризирующие (т.е. вызывающие чувство физического и психического комфорта и благополучия) вещества, которые названы наркотиками.

Наркоманы тем или иным способом вводят эти вещества (наркотики) в свой организм с целью вызвать временную эйфорию, которая обычно вскоре сменяется глубокой депрессией.

Большинство наркотиков – это алкалоиды и вещества, структурно близкие к ним.

1. *Кокаин* – алкалоид, содержащийся в листьях южноамериканского растения (кустарника) – коки (*Erythroxylon coca*), растущего на восточных склонах Анд. Из-за стимулирующего действия кокаина местное население жует его листья или орехи (вместе с известью и золой, которые способствуют высвобождению кокаина из растительного материала). При нюхании порошка кокаина он сначала вызывает очень сильное, хотя и кратковременное возбуждающее действие, которое продолжается около часа, а затем наступает депрессия. Передозировка кокаина или повторное употребление приводят к тяжелым психическим расстройствам, а часто и к смерти. В медицинской практике применяют гидрохлорид кокаина.

Гидрохлорид метилового эфира бензоилэкгонина:

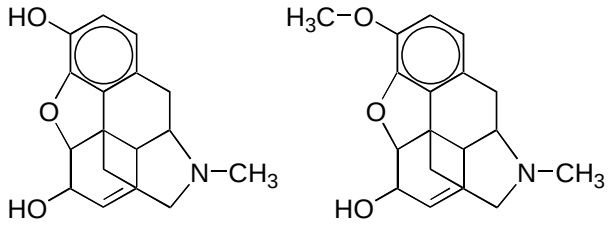


Белый кристаллический порошок горького вкуса, вызывающий при попадании на язык чувство онемения. Легко растворим в воде.

Кокаин был первым природным соединением, у которого обнаружили местноанестезирующую активность, т.е. способность понижать или полностью подавлять возбудимость чувствительных нервных окончаний и тормозить проведение возбуждения по нервным волокнам. Наряду с этим кокаин оказывает выраженное влияние на центральную нервную систему. При всасывании он может вызвать эйфорию, возбуждение, затем угнетение центральной нервной системы. При длительном применении вызывает нарушение функций нервной системы, желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистой системы, дыхания; может развить пристрастие (кокаинизм). Кокаин использовали в медицине для местной анестезии и как очень сильное возбуждающее средство.

2. *Алкалоиды опия.*

К этой группе относятся алкалоиды, добываемые из *сока недозрелых головок мака* (*Papaver somniferum*). Необработанная смесь этих алкалоидов называется опиумом и содержит две группы соединений различной структуры. Представителями одной группы являются *морфин* и *кодеин*.



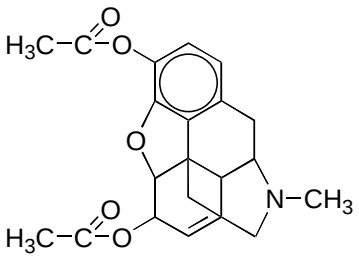
Морфин используется в медицине для успокоения острых болей, *кодеин* – как средство от кашля и (совместно с другими препаратами) при простудных и невралгических заболеваниях.

Большим недостатком морфина является то, что к нему привыкают, и для сохранения эффекта приходится постепенно увеличивать дозу. Кроме того, способность морфина вызывать приятные ощущения может привести к его злоупотреблению (морфинизм). Поэтому морфин относится к соеди-

нениям, употребление которых строго контролируется. В медицинской практике морфин используется под названием морфий.

Типичным представителем другой группы опиумных алкалоидов является *папаверин*, используемый как противосудорожное средство.

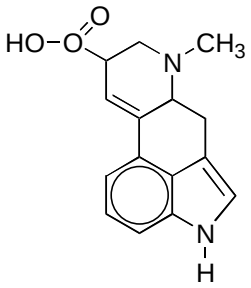
3. *Героин* – диацетилпроизводное морфина – исключительно опасный наркотик.



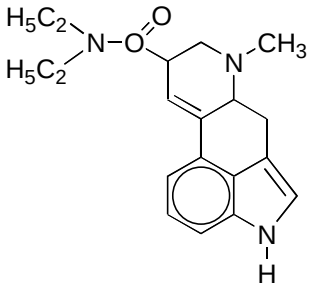
Героин сначала употребляли как средство против кашля, но он был запрещен, как только выяснилось, что он обладает одурманивающим действием. Болезненное пристрастие к героину вырабатывается очень легко, достаточно нескольких инъекций. Лечение такого типа наркомании чрезвычайно сложно. Нелегальное производство опия сосредоточено главным образом в Таиланде, Бирме, Пакистане, Иране, Турции.

4. *LSD (ЛСД)* – галлюциногенный наркотик.

В спорынье – зерновом грибке, паразитирующем на ржи, содержится ряд алкалоидов, в том числе лизергиновая кислота.



Из лизергиновой кислоты синтетическим путем в 1938 г. Гофманом получен галлюциногенный наркотик – ЛСД (диэтиламид лизергиновой кислоты).



Прием внутрь ЛСД вызывает у людей галлюцинации, продолжающиеся до 24 часов. Смертельная доза для человека при приеме внутрь 0,2 мг/кг. Механизм галлюциногенного действия основан на антагонизме ЛСД и *серотонина* (передатчика возбуждения в центральной нервной системе).

5. *Наркотики конопли.*

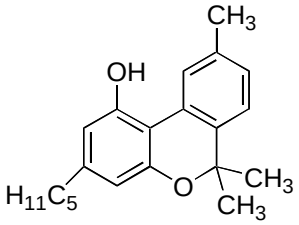
Из конопли получают наркотики, которые называются гашишем (или анашой) и марихуаной. Хотя эти вещества не являются алкалоидами, но оно близки к ним по структуре.

Гашиш – высушенная смола, выделяемая женскими растениями индийской конопли. Употребление гашиша приводит к развитию наркомании.

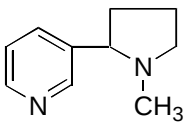
Марихуана – продукт, получаемый из верхней части индийской конопли.

Активным химическим началом марихуаны является тетрагидроканнабинол – ТГК, содержащийся в листьях, пыльце и нектаре цветущих соцветий конопли. От величины концентрации ТГК зависит сила наркотического действия растения. Например гашиш, имеющий тоже растительное происхождение, в 6 – 10 раз сильнее марихуаны, так как его сок является более концентрированным. Сегодня ТГК, или синтетический гашиш (каннабинол), производят в фармацевтических лабораториях в научных целях.

Каннабинол (6,6,9-триметил-3-пентил-6Н-бензо[с]-хроменол-1) – кристаллическое вещество, $t_{пл}$ = 76 – 77 °С, нерастворим в воде, легко растворим в спирте, ацетоне, эфире, петролейном эфире. Ацилируется и алкилируется в щелочной среде по ОН-группе. Выделяют из масла индийской конопли.



6. *Никотин и алкоголь.* Это тоже наркотики. Но их наркотические действия выражены слабее. Поэтому они считаются слабыми наркотиками.

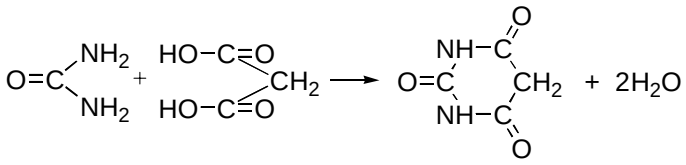


Í èêî òèí

Никотин содержится в виде солей лимонной и яблочной кислот в листьях табака. Представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, быстро темнеющую на воздухе, обладающую характерным табачным запахом. Легко растворим в органических растворителях, обладает основными свойствами, является сильным ядом, действующим на центральную и периферическую нервную систему. Приводит к тяжелым заболеваниям. Никотин в виде соли – сульфата никотина – используют в сельском хозяйстве для борьбы с насекомыми.

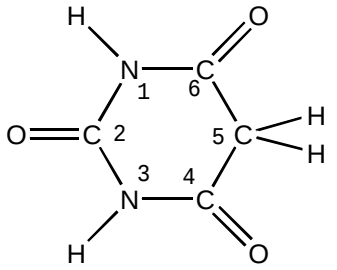
7. Барбитуровая кислота.

Барбитуровую кислоту (иначе малонилмочевину) получил немецкий ученый Адольф Байер, конденсируя мочевину с малоновой кислотой.



В пожилом возрасте на своих лекциях профессор Байер рассказывал:

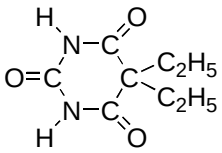
- В то время я любил фрейлейн Барбару. И тогда моему соединению мочевины я дал название барбитуровой кислоты.



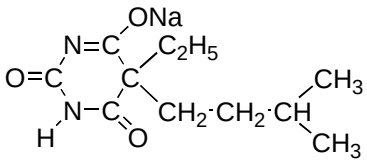
Барбитуровая кислота является основой многочисленных современных снотворных, наркотических и противосудорожных средств.

Сама барбитуровая кислота снотворного действия не оказывает. Снотворной способностью обладают ее производные. В молекуле барбитуровой кислоты активными являются атомы водорода у углерода в положении (5). Они могут замещаться на различные радикалы. Водород у азота (1) и (3) – тоже способен замещаться на радикалы. Кислород у углерода (2) может замещаться на серу и т.д.

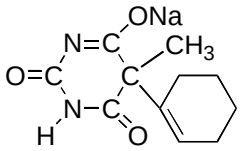
Это значит, что молекула барбитуровой кислоты – одно из наиболее активных соединений для синтеза многочисленных препаратов – снотворных, сильнодействующих и даже психотропных.



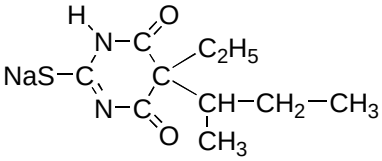
Áàðáèòàë



Áàðáàì èë



Ãåêñàí àë
ñðåäñòâî äëÿ í àðêî çà
(í àðêî òèê)



Òèî ï åí òàë-í àòðèé
äëÿ í àðêî çà

На основе барбитуровой кислоты получен наркотик «экстази».

Вопросы для самоконтроля

1. Какой класс органических соединений назван алкалоидами?
2. Что лежит в основе классификации алкалоидов?
3. Назовите общие (групповые) реактивы на алкалоиды.
4. Какие мотоды применяют для количественного определения алкалоидов?
5. Дайте характеристику алкалоидов морфина.
6. Алкалоиды как ненаркотические вещества. В чем причины наркомании?
7. Дайте характеристику лизергиновой кислоты и галлюциногенного наркотика ЛСД.
8. Назовите и охарактеризуйте наркотические вещества конопли.
9. Охарактеризуйте никотин и алкоголь как наркотические вещества.

Глава 2. **ЯДОВИТЫЕ И СИЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА**

Ядами называют вещества, способные при воздействии на живой организм вызывать резкое нарушение его нормальной жизнедеятельности – *отравление* или *смерть*.

Отнесение тех или иных веществ к ядам условно, так как токсичность веществ определяется многими факторами и прежде всего способом введения в организм.

Действие ядов обусловлено их химическими реакциями с веществами, входящими в состав клеток и тканей организма, а также принимающими участие в тканевом обмене (например при отравлении синильной кислотой). Сила и характер действия ядов зависит от их химической структуры, физико-химических свойств, функциональных особенностей организма, что обусловливает избирательную токсичность ядов. По происхождению яды делят на растительные, животные, минеральные и продукты химического синтеза.

Яды проникают в организм человека главным образом через пищеварительные или дыхательные органы. Из организма выделяются почками, кишечником, легкими и др.

Разгадывая тайны ядов, наука установила, что в большинстве случаев этот механизм основан на взаимодействии яда с жизненно важными биологическими системами организма. Так, действие мышьяка основано на нарушении окислительных процессов в тканях из-за блокады сульфгидрильных групп ферментных систем; синильная кислота подавляет деятельность дыхательного фермента тканей, вступая во взаимодействие с цитохромоксидазой; современные отравляющие вещества типа зарин тормозят фермент холинэстеразу, участвующий в осуществлении функций нервной системы.

Некоторые сведения из истории ядов

Яды известны с незапамятных времен. Вначале люди смазывали наконечники своих стрел ядовитым соком растений и убивали нападавших на них хищников. В качестве источников получения стрелковых ядов использовались растения, содержащие такие токсичные вещества, как *строфантин, стрихнин, аконитин, кураре* и др. В древности яды применялись не только для охоты на зверя, но и для того чтобы убрать неугодного человека, соперника (соперницу).

Медея считалась мстительной и коварной женщиной. Чтобы отомстить Ясону (предводителю аргонавтов) за измену, она подарила его новой подруге (своей сопернице) Краусе модное платье, пропитанное ядом. Надев платье, Краусе тут же умерла.

Полководец Ганнибал погиб от яда отравителя. Нерон при помощи яда убирал неугодных ему людей. Так он отравил Британика, претендовавшего на его престол.

Царь Митридат, который систематически употреблял ничтожно малые количества различных ядов, приобрел своеобразный «иммунитет» к действию тех же ядов в больших дозах. Впоследствии явление привыкания к ядам получило название *митридатизм*.

Интересен такой факт, в IV веке до н.э. Артаксеркс III, чтобы занять персидский трон без помех отравил обоих своих кровных братьев и других родственников (всего 80 человек).

Необыкновенно длинен список королей, принцев, владетельных князей, епископов и членов их семей либо погибших от ядов, либо причастных к их применению.

Эпоха возрождения в Италии была в то же время и эпохой отравлений, когда умерщвления при помощи яда из политических целей, из личной мести и даже по найму стали заурядным явлением.

На Руси в те времена господствовало *знахарство*. В его основе лежало использование различных ядовитых трав и порошков. Типичным отравителем был иноземный лекарь *Бомелий*. Его услугами пользовался Иван Грозный (как известно, семь его жен были отравлены, были отравлены и многие бояре).

Известен такой факт, в XVII веке ремеслом отравительницы занялась некая Тоффона (Италия, Неаполь). Она держала «лавочку ядов» и отравила более 600 человек, в том числе и двух римских пап.

Одна из адских смесей получила название «тоффаниева вода», «неаполитанская вода». Она представляла собой раствор мышьяковых кислот, к которым добавлялись некоторые другие вещества.

Мышьяк – целая «эпоха» в истории применения ядов. От него погибли тысячи людей (Наполеон, Кондорсе – французский математик, Четтертон – английский поэт).

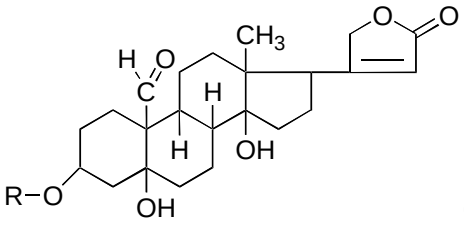
Перед любым другим оружием яд имеет большие преимущества: он убивает без шума, без крови, втихомолку.

Яды растительного происхождения

Вспомните Пушкина:

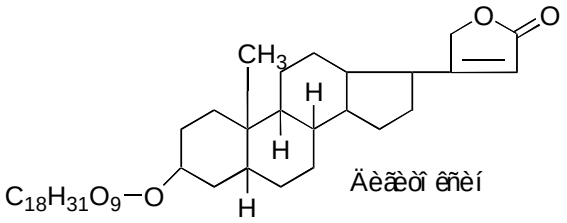
«В пустыне чахлой и скупой,
На почве, зноем раскаленной,
Анчар, как грозный часовой,
Стоит – один во всей вселенной…»

Анчар – дерево яда. Его сок – стрелочный яд в Восточной Азии. Во времена Пушкина еще не был известен состав содержащегося в анчаре яда. Теперь знают, что ядовитое начало анчара – *антиарин*, вещество, близкое по составу к *строфантину,* содержащемуся в *наперстянке,* (т.е. сильнодействующему на сердечную мышцу). Если сердце остановилось и прошло 2 – 3 минуты, то восстановить его сокращение невозможно.



Строфантин

Близкие по действию сердечные яды *дигитоксин* и *конваллоксин* содержатся в наперстянке и майском ландыше.



Äèãèòî êñèí

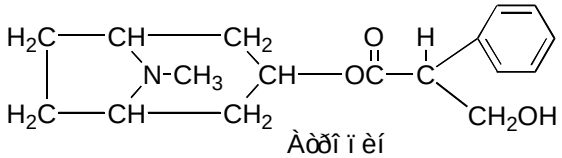
К растениям, содержащим сердечные гликозиды, относятся разные виды наперстянки, желтушника, горицвет, ландыш, обвойник, строфанта, олеандр, морозник, джут длинноплодный, харг кустарниковый и др.

Известно более 10 тысяч видов ядовитых растений. Произрастают они главным образом в тропиках. Встречаются среди грибов, хвощей, плаунов, папоротников, голосеменных и покрытосеменных растений. В странах умеренного климата наиболее широко они представлены в семействах лютиковых, маковых, молочайных, ластовневых, кутровых, пасленовых, норичниковых, ароидных.

Основные действующие вещества ядовитых растений – алкалоиды, гликозиды (в том числе сапонины), эфирные масла, органические кислоты и др.

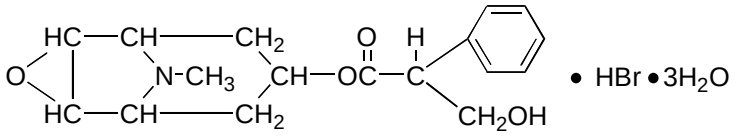
Красавка и белена

Содержат яд, известный с давних времен как *атропин* (по имени греческой богини судьбы Антропос). Он содержится в дурмане, скопилии и других пасленовых.



Àòðî ï èí

Наряду с атропином в красавке, белене, дурмане, скополии содержится еще и *скополамин*:



Скополамин химически близок к атропину; является бромоводородной солью сложного эфира скопина и троховой кислоты (бесцветные прозрачные кристаллы или белый кристаллический порошок. Растворим в воде и в спирте).

История хранит немало тайн, связанных с применением атропина в преступных целях. Вспомним «Гамлета». Призрак короля, обращаясь к принцу Датскому, говорит:

«…Когда я спал в саду
В свое послеобеденное время,
В мой уголок прокрался дядя твой
С проклятым соком белены во фляге
И влил в притвор моих ушей настой,
Чье действие в таком раздоре с кровью…»

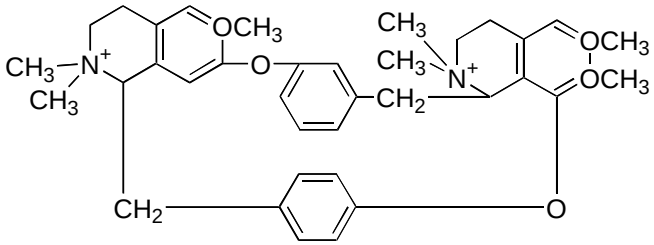
Отравление беленой сопровождается явлениями психического возбуждения (отсюда и выражение «белены объелся»).

Кураре

Название происходит от индейского слова «пурари» (что в переводе значит «убивать птицу»). Этим ядом смазывали стрелы в Южной Америке, применяемые на охоте и на войне.

Яд кураре добывают из растений *стрихнос* и *хондродендрон.* Туземцы измельчают побеги растений, варят их, выпаривая сок и определяя его готовность по степени горечи. В сгущенную кипящую жидкость добавляют сок нового растения и тем самым превращают экстракт в густой сироп.

Действующее начало кураре – *тубокурарин* был выделен в 1820 г., однако потребовалось почти целое столетие, чтобы установить его формулу. Затем был получен синтетический кураре – *галламин*.



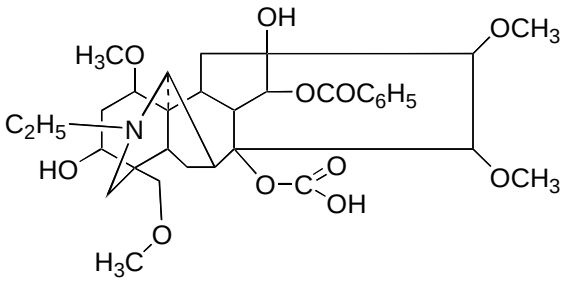
Òóáî êóðàì èí

Яд кураре парализует практически все мышцы: дыхательные, горла, конечностей.

Аконит

«Голубой лютик» больше известен под названием аконит. Яд «голубого лютика» в древние времена называли ядом Цербера. Стрела, пропитанная ядом аконита, мгновенно поражала слона.

Ядовитым началом «голубого лютика» является *аконитин*:



Аконитин имеет жгучий вкус, содержится преимущественно в клубнях растений, откуда и добывается. «Голубой лютик» растет в лесах, по оврагам.

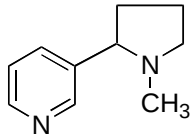
Практически все виды лютиков ядовиты.

Аконитин – универсальный нервно-паралитический яд. Он поражает двигательные, чувствительные и вегетативные нервы, причем их возбуждение сменяется параличом. Кроме этого аконитин оказывает сильное влияние на центральную нервную систему, приводя к остановке дыхания.

Никотин

«Подарок» Жана Никота. В XVI веке французскому посланнику в Лиссабоне Жану Никоту, любителю и собирателю растений, прислали из Америки неизвестные семена. Это был *табак.* С этой поры в Европе началось культивирование, нюхание и курение табака.

Действующее начало табачных листьев принадлежит к весьма сильным ядам. Основным является *никотин*. Одна капля чистого никотина вызывает у человека тяжелое отравление.



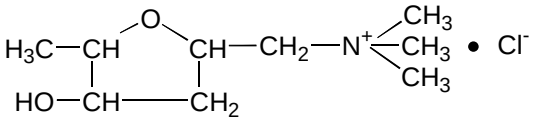
Никотин растворяется в воде и органических растворителях. В табаке содержится в виде солей уксусной, лимонной и яблочной кислот.

Никотин – жидкость с температурой кипения 247 ºС. Имеет запах табака. Очень ядовитый алкалоид. В малых дозах возбуждает центральную нервную систему и повышает кровяное давление, при больших дозах после возбуждения наступают угнетение нервной системы, остановка дыхания и паралич сердечной деятельности.

Мускарин

Ядовитые вещества содержатся в некоторых грибах, например в мухоморе и бледной поганке. В бледной поганке содержится яд – амонитотоксин. Анализ этого яда с помощью газожидкостной хроматографии позволил разделить его на шесть компонентов: фаллоидин, фаллоин, фаллоцедин и α-, β-, τ-амонитины. Из бледной поганки выделен еще и токсин *виразин.*

Из мухомора выделен *мускарин:*



Мускарин в отличие от других ядов имеет довольно простое строение. Кроме мускарина в грибах содержится и много других веществ (токсальбумины, антрохоподобные вещества).

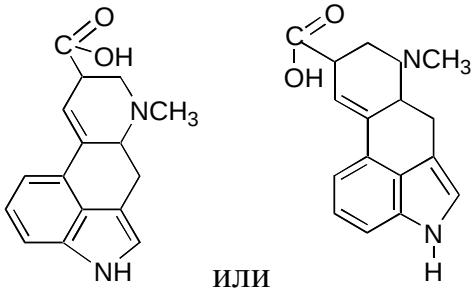
Мускарин – сильный яд. Возбуждая вегетативный отдел нервной системы, отвечающий за регуляцию сердечной деятельности, пищеварения,

потоотделения, гладкой мускулатуры бронхов, кровеносных сосудов и кишечника, вызывает замедление сердцебиения, падение кровяного давления, бронхоспазм (удушье) и другие характерные симптомы. Смертельная доза мускарина для человека 3 – 5 мг (3 – 4 мухомора). Однако стоит ввести больному *атропин*, как он будет излечен!

Спорынья

Спорынья – зерновой грибок («Антонов огонь»), паразитирует на ржи и дозревает во время жатвы. Ее можно обнаружить на колосьях в виде темно-фиолетовых продолговатых трехгранных рожков длиной 2 – 4 см. Особенно много их бывает в дождливые годы. В былые времена отравления спорыньей носили массовый характер, так как яд попадал в муку. Такую эпидемию назвали в Европе «огнем святого Антония», в России – «Антоновым огнем». Сейчас хорошо известно, что в спорынье содержится несколько ядовитых веществ: среди них одни вызывают судороги, а другие – спазмы кровеносных сосудов, приводящие к гангрене конечностей.

Структурной основой всех содержащихся в спорынье веществ является *лизергиновая кислота:*



Ядовитые растения, как правило, невкусные, горькие, обладают неприятным запахом.

К токсичным веществам, о которых идет речь, относятся сложные азотистые основания (алкалоиды), соединения сахаров со спиртами, кислотами и другими веществами (гликозиды), растительные мыла (сапонины), горькие вещества, токсины, смолы, углеводороды и др. Для самого растения эти вещества имеют важное значение, защищая его от поедания животными.

Яды неравномерно распределены в частях растения. У некоторых видов опасны кора и плоды, а листья и цветки безвредны, у других – только цветки, у третьих – листья. У многих растений ядовитые вещества преоб-

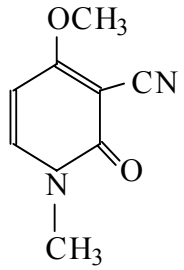
ладают в корнях и корневищах. В проросшем и позеленевшем картофеле содержится ядовитое вещество – *солонин* (гликоалкалоид) – $C_{45}H_{75}O_{16}N$.

Зерна косточковых плодов содержат *амигдалин*, *бензойный альдегид* и *синильную кислоту* (чрезвычайно ядовитое вещество).

Рицин

Этот яд наделал много шума в 2003 году. Британская полиция арестовала группу террористов, прошедших подготовку в Чечне, которые в подпольной лаборатории наладили производство рицина – сильнейшего яда. Этим ядом в 1978 году был убит в Лондоне болгарский диссидент Георгий Марков. Он умер от укола зонтиком, в игле-наконечнике которого была спрятана капсула с рицином.

Рицин содержится в семенах широко распространенного растения – клещевины. Обычно из плодов клещевины, бобов, получают касторовое масло. После извлечения масла из семян клещевины весь яд остается в жмыхе. Он-то и служит сырьем для производства рицина. Каждый плод содержит три пятнистых семени от 5 до 15 мм длиной. Касторовые семена содержат алкалоид рицин, отравиться рицином можно не только с пищей, но и при вдыхании порошка или аэрозоля.



Если рицин оказался в пище, человек испытывает слабость, боли в животе, сопровождающиеся рвотой и поносом. Организм обезвоживается, падает кровяное давление. При попадании в легкие возникает сильный бронхит, развивается пневмония. Противоядия от рицина пока нет. Если человек отравился рицином, он умирает через 1 – 5 суток. Яд необратимо повреждает легкие, печень и почки.

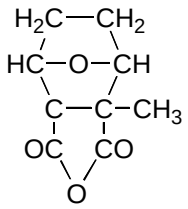
Яды животного происхождения

Ядовитые животные:

а) медуза – среди простейших;

б) пауки: каракурт, тарантул, скорпион;

в) ядовитые жуки. Прежде всего жуки-нарывники, которых называют *«шпанскими мушками»*, в крови и придатках половых желез самцов содержится *кантаридин,* обладающий исключительно сильными раздражающими свойствами:



Кантаридин – действующее начало «шпанских мушек». Кристаллизуется в виде блестящих бесцветных листиков, ядовит и вызывает нарывы на коже. При нагревании со щелочью присоединяет молекулу воды и образует соли двухосновной кантаридиновой кислоты $C_{10}H_{14}O_5$.

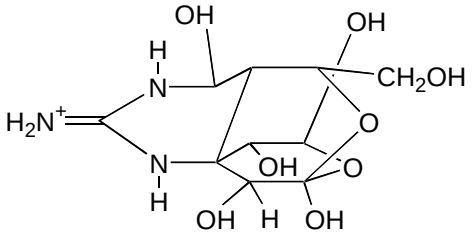
Ядовитые змеи

Их много: гадюка, кобра, эфа, щитомордник и др.

Ядовитые вещества, входящие в состав змеиного яда, имеют сложную структуру. Они содержат ферменты *протеазу* и *гиолуронидазу.* Яд кобры – *кобротоксин* – так же, как и яд гадюки, но более сильный, вызывает паралич дыхательной мускулатуры, по действию напоминает кураре.

Яд эфы – *ехиднотоксин* – еще чаще приводит к смерти.

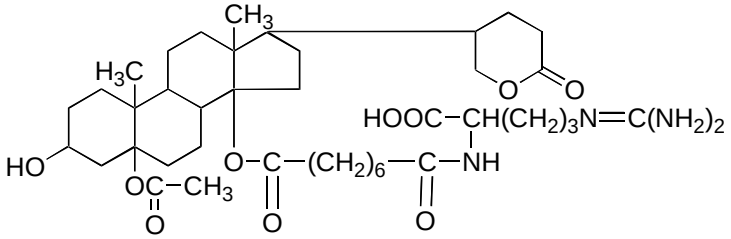
Тетродотоксин – яд калифорнийского тритона и рыбы фугу. Тетродотоксин по своему действию напоминает кураре, но в 10 раз токсичнее.



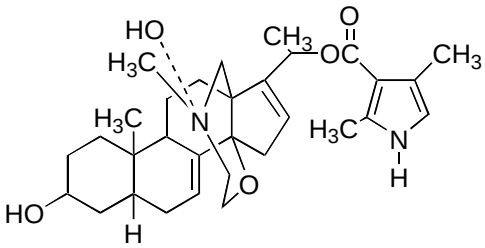
Тетродотоксин, тарихатоксин – относится к ядам небелковой природы.

Политоксин – $C_{143}H_{264}N_4O_{78}$ содержится в полипах медузы, гидры. Это твердое вещество, хорошо растворимое в воде, пиридине, плохо – в эфире, ацетоне.

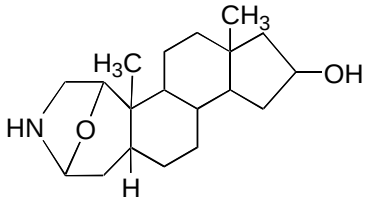
Буфотоксин – яд, содержащийся в секретах некоторых жаб.



Батрахотоксин – яд, содержащийся в коже колумбийской лягушки.



Самандарин – яд, содержащийся в кожных железах огненной, или альпийской саламандры. Летальная доза для человека 40 – 80 мг.



Минеральные яды

Среди минеральных ядов «королями» этого класса соединений являются мышьяк и цианистый калий, но они не единственные. Практически в каждой группе элементов Периодической системы Д.И. Менделеева есть соединения с «дурной» токсикологической славой, т.е. соединения, являющиеся очень ядовитыми.

1. *Водород*

Токсическими являются газообразные гидриды неметаллов.

Особенно ядовиты AsH_3, PH_3, SnH_4. Отравление ими приводит к потере зрения, анемии и язве желудка.

Высокой токсичностью обладают гидриды бора. *Диборан* B_2H_6 близок по токсичности к фосгену CCl_2O. *Пентаборан* B_5H_9 и *декаборан* $B_{10}H_{14}$ по-

ражают центральную нервную систему почти так же, как HCN, причем они способны проникать даже через поврежденную кожу.

2. S-*элементы*

Ионы Na^+ и K^+ – активные участники биохимических процессов в живых организмах. В противовес им ионы лития Li^+ являются биологическими антагонистами ионов Na^+, они особенно токсичны при недостатке ионов Na^+ в рационе.

Большинство солей бария (кроме $BaSO_4$) относятся к сильно токсичным веществам, нервным и мышечным ядам.

Очень токсичны соединения бериллия, обладающие канцерогенным действием.

3. *Элементы III-A группы*

а) Бораны – нервно-паралитические яды. При попадании на кожу или при вдыхании даже самых малых количеств вызывают головные боли, тошноту, слабость и судороги.

б) Таллий и его соединения по характеру воздействия напоминают мышьяк. Они поражают нервную систему, пищеварительный тракт и почки.

в) В медицине солями таллия пользуются для удаления волос.

г) Соединения индия, попадая в человеческий организм, разрушают зубы, вызывают желудочно-кишечные расстройства.

д) Аэрозоли боридов металлов поражают органы дыхания, вызывают нарушения координации движений.

е) Пыль алюминия и его оксидов поражает главным образом легкие и слизистые оболочки глаз, носа и рта.

4. *Соединения IV-A группы элементов*

а) Соединения C, Si, Ge с *галогенами*, *азотом* и *серой* относятся к категории очень токсичных веществ.

б) *Циановодород*, *дициан*, *цианиды металлов* являются сильнодействующими ядами. Даже 50 мл HCN достаточно, чтобы убить человека. Смерть наступает в течение нескольких секунд из-за паралича дыхания. Можно сказать, что они относятся к ядам мгновенного действия.

в) *Оксид-дихлорид углерода* CCl_2O *(фосген)* обладает удушающим действием. Смертельная концентрация 0,1 – 0,3 мг/л. Фосген применялся в Первую мировую войну как боевое отравляющее вещество (ОВ).

г) *Галогенопроизводные циана* CNCl, CNBr, и CHI принадлежат к слезоточивым ОВ.

д) Всем известны отравляющие действия на человека оксида углерода.

Монооксид углерода – ядовитый газ. Дело в том, что сродство гемоглобина крови к CO гораздо больше, чем к кислороду воздуха. Уже при концентрации CO в воздухе 0,06 % наступают потеря сознания и смерть.

е) Высокой токсичностью обладают тетраметил- и тетраэтилолово и свинец $Sn(CH_3)_4$, $Pb(CH_3)_4$, $Sn(C_2H_5)_4$ и $Pb(C_2H_5)_4$.

и) Свинец и его неорганические соединения – яды, действующие на все живое и вызывающие изменения в нервной системе, крови и сосудах.

5. Элементы V-А группы

а) Большинство соединений азота (оксиды, гидроксиды, кислоты) обладают токсичностью, оказывают поражающее действие на кожу, дыхательные пути, глаза.

б) Оксид азота (I) N_2O в смеси с кислородом – слабый наркотик, при высоких концентрациях вызывает удушье.

в) NO_2, пары азотной кислоты и хлорид нитрозила NOCl раздражают легкие, вызывая их отек.

г) NO, гидроксиламин и азидоводород разрушают красные кровяные тельца.

д) Азиды щелочных металлов KN_3, NaN_3, LiN_3 действуют на человека почти так же, как цианиды.

е) Сильнодействующим ядом является белый фосфор. Смертельная доза для человека 50 – 100 мг.

ж) PH_3 – ядовитый газ.

з) Фосфаты металлов – одни из наиболее безопасных для человека соединений. Они необходимы для питания, их добавляют в тонизирующие и лекарственные препараты, зубные пасты.

и) За последние 20 лет синтезировано много токсичных фосфорсодержащих нервно-паралитических газов: зарин, табун, зоман и др. Табун, в частности, имеет состав $(CH_3)_2NPO(C_2H_5)OCN$. Нервнопаралитические газы всасываются через кожу, глаза, органы дыхания и блокируют деятельность нервной системы, чем вызывают смерть. Для человека даже однократное вдыхание этих газов уже является смертельным.

6. Элементы VI-А группы

а) Сероводород H_2S – токсичное вещество, при его вдыхании наступают обморочное состояние и смерть от паралича дыхательных органов.

б) Ядовитыми являются и пары CS_2. Высокие концентрации действуют наркотически.

в) К токсическим веществам относятся оксид-галогениды серы и S_2F_{10}, последний по физиологическому воздействию на человека напоминает фосген.

г) Селен и теллур, попадая в организм человека в виде различных соединений, действуют аналогично мышьяку. В случае отравления селеном и теллуром появляется неприятный запах из полости рта и от всего тела.

д) Пероксидисульфаты щелочных металлов способствуют появлению аллергических заболеваний.

7. Элементы VII-А группы

а) Галогены, кроме йода, принадлежат к токсичным веществам.

Жидкие галогены обладают сильным кожераздражающим действием, а газообразные – вызывают даже в небольших количествах (концентрациях) воспаление органов дыхания.

б) Галогеноводороды оказывают сильное раздражающее воздействие на слизистые оболочки и органы дыхания, разрушают зубную эмаль.

в) Фториды металлов – протоплазматические яды, действующие в основном на ферменты. Избыток фторид-ионов в питьевой воде вреден для зубов, а также для развития костей, как и недостаток этих ионов. При избытке фторид-ионов (более 2 мг/л) в питьевой воде зубы чернеют и легко выпадают.

г) Высокой химической активностью обладает безводная хлорная кислота $HClO_4$. Токсичность и способность к взрывному разложению делает эту кислоту очень опасным в обращении веществом. Если хранить $HClO_4$ в обычных условиях в закрытом сосуде, то через несколько дней она сначала желтеет, затем становится коричнево-красной и, наконец, взрывается. Поэтому окрашенная уже в желтый цвет, кислота должна быть немедленно уничтожена.

8. Элементы I-B группы

а) Медь в виде микропримесей входит в комплексные соединения, играющие важную роль в кроветворении у человека. Однако избыток ионов Cu^{2+} связывает гидросульфидные группы ферментов и действует на организм угнетающе. Ионы Cu^{2+} приводят к поражению зубов, слизистой оболочки рта, язвенной болезни желудка, конъюктивиту глаз и другим болезням.

б) Серебро в виде пыли более 0,01 мг/м^3 в воздухе опасно своим накоплением на стенках капилляров в организме человека, особенно печени, костном мозге, селезенке.

У работающих постоянно с золотой пылью отмечаются дерматиты и экземы на коже.

9. Элементы II-B группы

а) Наибольшую опасность для человека представляют ртуть и ее соединения, так как они плохо выводятся из организма. Характерные признаки отравления: головная боль, набухание и кровоточивость десен, появление черной каймы на зубах (отложения HgS). Характер и течение ртутных отравлений различны в зависимости от способа введения их в организм.

Пары ртути, попадая в организм через органы дыхания, поражают прежде всего центральную нервную систему, в первую очередь кору головного мозга.

При отравлении солями ртути, принятыми через рот, в основном поражаются желудочно-кишечный тракт и почки, а также печень и слюнные железы. При отравлении солями ртути ощущаются металлический привкус во рту, жгучие боли в пищеводе и желудке, наблюдаются рвота и кровавый понос.

Продолжительность ртутного отравления различна. Смерть от отравления солями ртути в течение первых суток – явление редкое. Она наступает через 5 – 10 суток.

б) Ядовитыми являются соединения кадмия: оксид кадмия CdO и его соли. Соединения кадмия, попавшие в желудочно-кишечный тракт, вызывают воспаление почек, жировое перерождение печени и сердца, кишечные кровотечения. Из организма кадмий выводится очень медленно.

10. Элементы IV-B группы

Из этой группы элементов наиболее токсичными являются гексафтороцирконаты. Они относятся к промышленным ядам:

$$ZrO_2 + 6HF = H_2[ZrF_6] + 2H_2O.$$

11. Элементы V-B группы

Микроколичество ванадия необходимо для жизнедеятельности животных, при его дефиците замедляются рост и воспроизводство молодняка.

Однако при большом содержании в воздухе (более 0,1 мг/м^3) ванадий опасен для человека, его присутствие в воздухе вызывает сухой кашель, насморк, одышку. Аэрозоль металлического ванадия при хроническом отравлении снижает содержание эритроцитов в крови. V_2O_5 поражает конъюнктиву глаз, приводит к расстройству зрения.

12. Элементы VI-B группы

а) Наибольшей токсичностью обладают соединения хрома (VI). Наиболее ядовиты хроматы и бихроматы. Бихроматы токсичнее хроматов.

При приеме внутрь соединений хрома (VI) наблюдаются ожоги слизистой оболочки рта, пищевода, желудка, припухание, отечность, окрашивание в желтый цвет слизистой полости рта, рвота, иногда кровавая, желтыми или зелеными массами.

б) WO_3 вызывает раздражение верхних дыхательных путей, кожные дерматиты.

13. Элементы VII-B группы

Наиболее часто применяется $KMnO_4$. Нужно помнить, что при полосканиях, спринцеваниях концентрированным раствором $KMnO_4$ отмечается отек слизистых оболочек с последующими воспалительными явлениями, приводящими иногда к общему отравлению организма.

Соединения марганца являются протоплазматическими ядами, особенно сильно действуют на нервную систему, вызывая в ней тяжелые органические изменения, поражают также почки, органы кровообращения, легкие.

Острые отравления соединениями марганца нередко приводят к смерти. В судебно-медицинской практике наблюдались отравления $KMnO_4$, примененным при криминальном аборте.

14. Элементы VIII-B группы

а) В больших дозах соединения никеля и особенно кобальта ядовиты. Образуя комплексы с гидросульфидными группами ферментов, кобальт (II) вызывает у человека удушье; отравление его солями проявляется приступами тошноты, рвоты, болями в сердце, возможны кожные дерматиты.

б) Соединения никеля относятся к канцерогенным препаратам.

Боевые отравляющие вещества (ОВ)

История свидетельствует, что вечером 22 апреля 1915 г. севернее Ипра (Бельгия) немцы впервые применили в качестве ОВ хлор. Это стало началом химической войны. Газ распространили на протяжении линии фронта 8 км, им отравилось 15 тыс. человек, из них 5 тыс. сразу погибло.

Второй раз немцы применили ОВ против русской армии 31 мая 1915 г. Было отравлено 9 тыс. человек, умерло на поле боя 1200 человек.

Затем были применены фосген и другие ОВ.

Фосген $COCl_2$. В 6 раз более ядовит, чем хлор. Его токсичность заключается в том, что он гидролизуется в легких на CO_2 и хлороводород, который действует разъедающе:

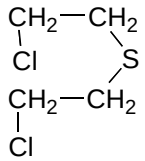
$$O{=}C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + H_2O = CO_2 + 2HCl$$

Иприт

Из всех ОВ периода Первой мировой войны иприт оказался наиболее «эффективным». Это вещество, прозванное за свой запах «горчичным газом», применялось в капельно-жидком или парообразном состояниях и действовало на живой организм не только через дыхание, но и через кожу, вызывая тяжелые воспаления, некрозы. Токсичная концентрация в воздухе иприта равна 0,0001 %.

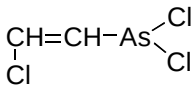
Формула иприта:

$[(ClCH_2CH_2)_2S]$ бис-(2-хлорэтил)сульфид



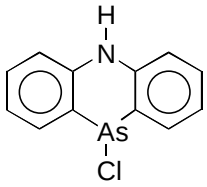
ОВ, содержащие мышьяк

Люизит:



(ClCH = CHAsCl$_2$)

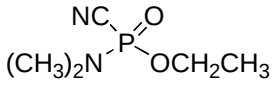
Дифениламинхлорарсин:



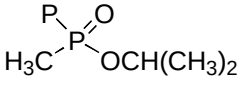
Оба ОВ относятся к ядам кожно-нарывного действия подобно иприту, но действуют быстрее. Дифениламинхлороарсин был применен американцами во Вьетнаме.

Фосфорорганические ОВ

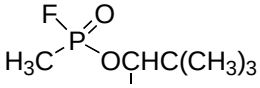
Органические фосфаты *табун*, *зарин* и *зоман* относятся к нервно-паралитическим ядам.



Òàáóí



Çàðèí



Çî ì àí

Эти ОВ блокируют фермент холинэстеразу и расщепление ацетилхолина, т.е. влияют на вещества, поддерживающие нормальную психику человека и необходимые для переноса нервных импульсов в организме. В результате, помимо прочего, нарушается деятельность сердца и человек умирает в судорогах.

Химики НАТО синтезировали «V»-газ, который близок по химическому строению к зарину, но обладает еще более высокой токсичностью при попадании на кожу. Он проникают через кожу внутрь и вызывает смерть.

Напалм

Хотя напалм не является ядом, не относится к боевым ОВ, но является химическим оружием уничтожения.

Напалм представляет собой смесь алюминиевых солей циклогексанкарбоновых и жирных кислот (из кокосового масла), суспендированных в бензине. Такое название образовалось потому, что горение инициируется натрием, а среди жирных кислот преобладает пальмитиновая кислота.

Вызванный напалмом огонь практически невозможно погасить с помощью воды. Во время боевых действий напалм применялся в зажигательных бомбах и огнеметах.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие вещества принято называть ядами?

2. Перечислить наиболее типичные яды растительного происхождения.

3. Дать характеристику строфантина, атропина, тубокурарина и аконитина.

4. Какие ядовитые вещества содержатся в грибах?

5. Дать характеристику зернового грибка спорыньи как источника ядовитых и сильнодействующих веществ.

6. Какие ядовитые животные наиболее опасны?

7. Какие ядовитые вещества являются ядами змей, рыб, медуз, жаб, лягушек?

8. Дать характеристику минеральных ядов по группам элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева.

9. Охарактеризовать наиболее известные боевые отравляющие вещества.

10. Что такое напалм?

Глава 3. **БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА**

Элементарной структурной и функциональной единицей (ячейкой) любого растительного и животного организма является клетка.

Живая клетка представляет собой сложнейший микрореактор, в котором протекают биохимические процессы, обеспечивающие жизнедеятельность живого организма. Клетки имеют сложное строение. Составными частями являются РНК (рибонуклеиновая кислота) и ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота). Снаружи тело клетки ограничено тонкой мембраной. Через мембрану проникают внутрь клетки вещества, необходимые для ее жизнедеятельности, а обратно – вещества, подлежащие удалению.

Простейшие микроорганизмы состоят из одной клетки. В организме человека насчитывается примерно 10^{14} клеток, которые обеспечивают многочисленные химические, а вернее биохимические превращения, в том числе процессы синтеза сложных молекул белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов, липидов и др.

Белки (иногда их называют протеинами) являются биологическими высокомолекулярными соединениями, синтезируемыми живыми клетками. Белки, будучи продуктами жизнедеятельности живых клеток, обеспечивают возможность их существования, развития, созревания и воспроизведения себе подобных. Химики установили, что все белки образованы по одному принципу и представляют собой полипептиды, состоящие из остатков аминокислот, соединенных между собой амидными (пептидными) связями.

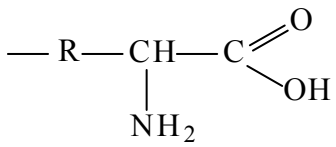
$$-NH-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CO-$$

В состав белков входит более 20 аминокислот.

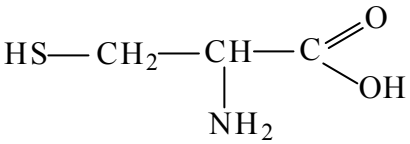
Роль белков в организме очень разнообразная. Молекулы белков высокоспециализированы: каждый белок имеет свои особые физиологические функции, в совокупности определяющие все проявления жизни. Есть структурные белки, участвующие в образовании различных структур живого организма. Оболочки живых клеток, а также оболочки нервных стволов состоят из особых нерастворимых белков, образующих сложные соединения с полисахаридами и жирами. Кожа, сухожилья, связки, хрящи, кости содержат белки коллагены. Составной частью волос, ногтей, перьев, роговых образований является кератин.

Белки гормонов участвуют в управлении всеми жизненными процессами организма. Благодаря светочувствительном белку родопсину на сетчатке глаза возникает изображение видимых предметов. Мышцы способны сокращаться из-за содержания в них белков миозина и актина. Эти белки обеспечивают двигательную способность живого существа. Специальную группу белков составляют ферменты. Все химические процессы в организме протекают при их участии. Без них невозможны ни пищеварение, ни усвоение кислорода, взаимопревращение веществ, образование и выведение конечных продуктов обмена, накопление энергии, свертывание крови. Некоторые группы белков выполняют транспортные функции. Так, заключенный в эритроцитах гемоглобин переносит кислород от легких к различным органам и тканям, забирает оттуда углекислоту и отправляет ее в легкие, откуда она удаляется при дыхании. Белки выполняют защитные функции организма и много других функций.

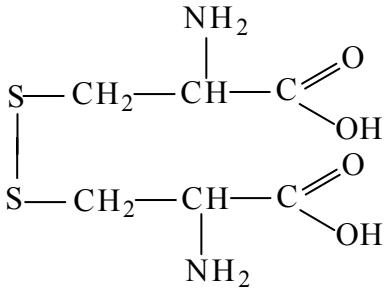
Молекулы большинства природных аминокислот, входящих в состав белков, имеют общую формулу



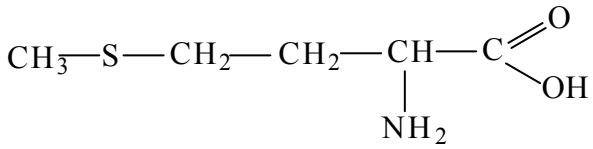
Радикал –R каждой аминокислоты имеет свое строение. Он может быть чисто углеродно-водородным, может содержать азот и кислород, а у некоторых – даже серу. Серосодержащими аминокислотами, в частности, являются: цистеин



цистин

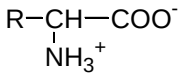


метионин

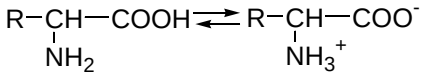


Сера, как элемент третьего периода таблицы Д.И. Менделеева, имеет на внешнем квантовом уровне свободный d-подуровень и может выступать акцептором при образовании более сложных, в том числе и комплексных соединений.

Аминокислоты, входящие в состав белков, – бесцветные кристаллические вещества, устойчивые при комнатной температуре (~25 ºС). Они не имеют четких температур плавления или разложения. В водных растворах присутствуют в виде биполярных ионов (цвиттерионов):



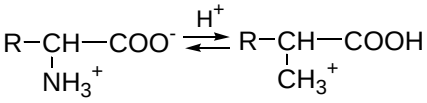
Диссоциация аминокислот протекает своеобразно:



Экспериментально определены константы диссоциации. Растворимость в воде различная, зависит от строения боковых цепей. Например, глицин – 25 г в 100 мл воды; аспарагин – 3,11 г в 100 мл воды.

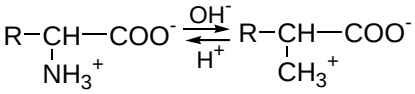
Аминокислоты лучше растворяются в кислотах и щелочах; они обладают амфотерностью:

кислоты:



(заряжен положительно)

щелочи:



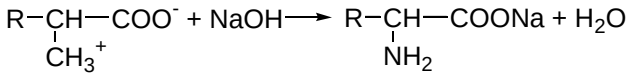
(заряжен отрицательно).

Химические свойства определяются в первую очередь наличием у одного и того же атома углерода карбоксила (-COOH) и аминогруппы ($-NH_2$).

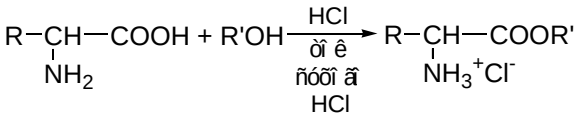
Специфика бокового радикала аминокислоты (ароматические или гетероциклические циклы, SH- и OH-группы, дополнительные амино- и карбоксильные функции) определяет различия в реакционной способности и индивидуальности поведения каждой аминокислоты при типичных превращениях, а также возможность протекания специфических реакций, характерных только для данной аминокислоты.

Реакции карбоксильной группы

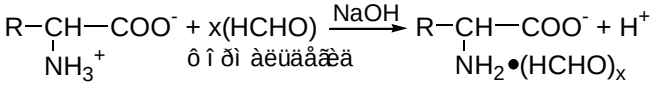
а) *Образование солей*:



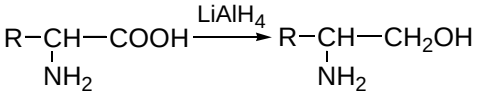
б) *Образование эфиров*:



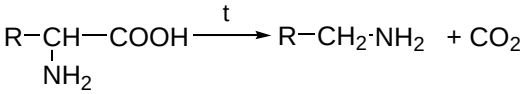
в) *Титрование по карбоксильной группе* (фармольное титрование) очень точное титрование:



г) *Восстановление карбоксильной группы*. Восстановители – $LiAlH_4$, $LiBH_4$, их восстанавливают до аминоспиртов:



д) *Декарбоксилирование* – при нагревании:

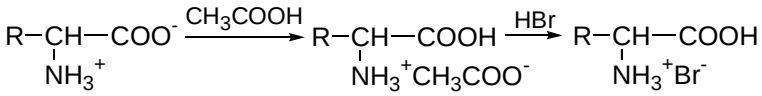


Эта реакция осуществляется и ферментативным путем. Аналогичный процесс расщепления белков происходит во время пищеварения под действием ферментов, выделяемых микроорганизмами, населяющими кишечник.

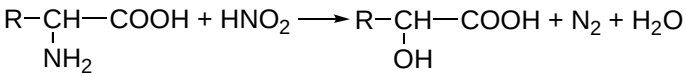
Реакции аминогруппы

а) *Образование солей* с минеральными (HCl, H_2SO_4) и карбоновыми (уксусной и др.) кислотами.

б) *Титрование* по аминогруппе (проводят хлорной, серной или бромистоводородной кислотами в ледяной уксусной кислоте):

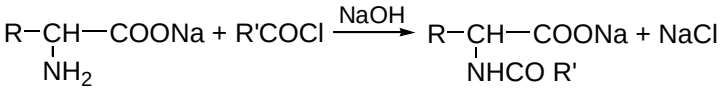


в) *Реакция с азотистой кислотой*, в результате которой образуются оксикислоты:

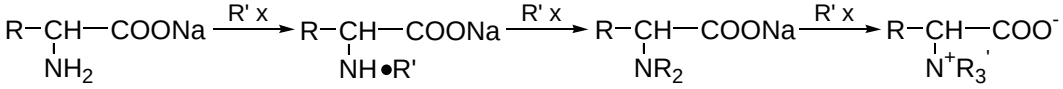


Эту реакцию используют для определения азота.

г) *N-ацелирование* хлорангидридами и ангидридами кислот в щелочной среде (реакция Шоттена – Баумана):



д) *N-алкилирование:*



и другие реакции (см. органическую химию).

е) Реакции аминокислот с одновременным участием карбоксильной и аминогруппы.

Синтез аминокислот

Раньше источником аминокислот служили белковые гидролизаты (биологический материал). Сейчас разработаны методы синтеза аминокислот. Они рассмотрены в курсе органической химии.

Количественный аминокислотный анализ

Для получения аминокислот из белкового материала необходимо разрушить в белковой молекуле пептидные связи, которыми аминокислоты соединены друг с другом в цепях. Это достигается кислотным или щелочным гидролизом.

Кислотный гидролиз

Для полного расщепления белков на аминокислоты чаще всего применяют концентрированные кислоты, в частности 6 н. соляную кислоту. Полный гидролиз происходит при кипячении белка с 20- или даже 200-кратным количеством кислоты.

Для уменьшения разложения аминокислот нагревание проводят в запаянно-вакуумированной ампуле при 105 ºС в течение 12 – 48 часов. После завершения гидролиза соляную кислоту удаляют в вакууме, а аминокислоты выделяют в виде гидрохлоридов.

Для гидролитического расщепления в ряде случаев используют серную кислоту. Избыток ее нейтрализуют гидроксидом бария; в этом случае выделяются свободные аминокислоты. Доказано, что при гидролизе серной и соляной кислотами полностью разрушается триптофан, частично – серин, треонин, цистин. Чтобы сохранить эти аминокислоты, предложены другие гидролизующие агенты. Например, при расщеплении белка йодоводородной кислотой не подвергается разложению цистин; разрушение триптофана удается предотвратить или, по крайней мере, сильно уменьшить при проведении гидролиза белков жидким триоксидом серы SO_3 или щавелевой кислотой. Есть сведения об использовании сухого хлорида водорода и трифторуксусной кислоты.

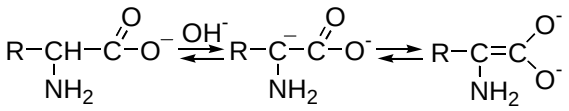
Как правило, после кислотного гидролиза гидролизат приобретает коричневую окраску и иногда даже образуется темный гуминовый остаток. Это происходит вследствие распада неустойчивых аминокислот, особенно триптофана, а также сахаров, которые часто присутствуют в белках.

Щелочной гидролиз

Гидролизующая способность щелочей несколько выше, чем кислот той же концентрации. Однако в щелочной среде происходит более глубокое разрушение аминокислот.

Обычно гидролиз проводят при кипячении с 4 – 5 н. NaOH в течение 6 – 24 часов. Удобнее применять гидроксид бария $Ba(OH)_2$, который затем может быть количественно удален осаждением серной кислотой. При щелочном гидролизе происходит рацемизация аминокислот. По-видимому, под влиянием щелочей аминокислота может отщеплять протон от

α-углеродного атома, образовывая карбанион, который легко превращается в соединение с кратной связью, не обладающее ассиметрическим углеродным атомом:



Обратное присоединение протона ведет к рацемизации, т.е. наряду с L-изомером с равной вероятностью возникает и D-изомер.

Щелочной гидролиз белков применяется редко из-за значительной деструкции аминокислот и образования побочных продуктов. В щелочной среде разрушаются оксиаминокислоты и цистеин, который затем превращается в лантионин. Аргинин в этих условиях дает цитруллин или даже орнитин; триптофан также подвергается изменениям.

Методы разделения смесей аминокислот

Для разделения и количественного определения аминокислот, содержащихся в белковом гидролизате, применяются следующие методы: ионообменная хроматография, бумажная хроматография и электрофорез, газожидкостная хроматография.

1. *Определение концевых остатков аминокислот.*

Первой стадией при изучении последовательности аминокислотных остатков в молекуле белка является определение концевых остатков аминокислот. Для этой цели используют ряд химических и ферментативных методов.

2. *Разрушение дисульфидных связей.*

3. *Селективное расщепление молекулы* на фрагменты. Выделение и исследование фрагментов.

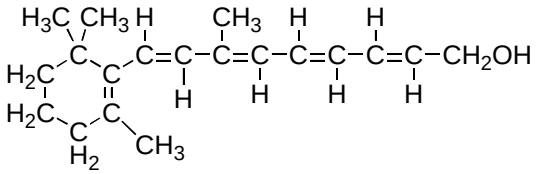
Витамины

Витамины (от лат. vita – жизнь) – группа органических соединений различной химической природы, необходимых в незначительных количествах по сравнению с основными питательными веществами (белками, жирами, углеводами и солями), для нормального обмена веществ и жизнедеятельности живых организмов.

Первоисточниками витаминов служат главным образом растения. Витамины поступают в организм животных и человека с пищей, через стенку желудочно-кишечного тракта и образуют многочисленные производные (например, эфирные, амидные, нуклеотидные и др.), которые, как правило, соединяются со специфическими белками и образуют многие ферменты, принимающие участие в обмене веществ.

Наряду с ассимиляцией в организме непрерывно совершается и диссимиляция витаминов, причем продукты их распада (а иногда и малоизмененные молекулы витаминов) выделяются наружу. Недостаточность снабжения организма витаминами ведет к его ослаблению (витаминная недостаточность); резкий недостаток витаминов – к нарушению обмена веществ и заболеваниям – *авитаминозам*, которые могут окончиться гибелью организма. Авитаминозы возникают не только от недостаточности поступления витаминов, но и от нарушения процессов их усвоения и использования в организме. Витамины либо входят в состав ферментов, либо являются компонентами ферментативных реакций. При отсутствии витаминов в организме нарушается деятельность ферментативных систем, в которых они участвуют, а следовательно, и обмен веществ. Известно несколько сот ферментов, в состав которых входят витамины и огромное количество катализируемых ими реакций. Известно более 30 витаминов. В комплексах применяют 11 – 12.

Витамин А



Существует несколько веществ, обладающих сходными биологическими свойствами, которые объединяются под названием витамин А. Наиболее важным является витамин A_1 (ретинол, аксерофтол). Основным источником долгое время являлась печень морских рыб (трески, палтуса и др.).

Витамин А имеет важное биологическое значение. При его недостатке замедляется рост детей и молодых животных, происходят дегенеративные изменения в нервной системе. Одним из первых признаков недостачи витамина А является нарушение зрения («куриная слепота», т.е. резкое падение остроты зрения при неярком освещении), затем может наступить полная слепота.

Изучение биологической активности витамина A_1 и близких к нему соединений показало, что небольшие изменения в структуре молекулы A_1 приводят к снижению или полному исчезновению свойств. Так, биологическая активность исчезает при удалении метильных групп, при полном или частичном гидрировании, при удалении оксигрупп и других изменениях. Активные свойства сохраняются при окислении спиртовой группы до альдегидной. Образующийся при этом ретиналь входит в состав зрительного пурпура, превращения которого под влиянием света являются основой сумеречного зрения. Расходующийся ретиналь восстанавливается в сетчатке за счет витамина A_1 и продуктов его превращения, поэтому одно из первых проявлений авитаминоза А – появление куриной слепоты.

Важным является тот факт, что в организме человека (и животного) витамин A_1 легко образуется из растительного природного пигмента β-каротина (находящегося, например в моркови).

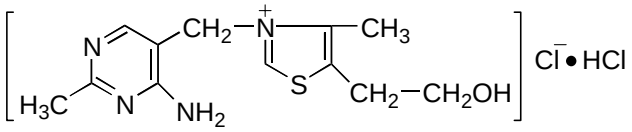
Витамин А относится к группе жирорастворимых. Он хорошо растворяется в жирах и жирорастворителях (бензине, эфире, хлороформе, ацетоне, метиловом спирте). В последнее время получены сухие водорастворимые препараты витамина А.

Ретинол разрушается ультрафиолетовыми лучами и легко окисляется кислородом воздуха, особенно в присутствии минеральных кислот.

Методы определения. Химический метод основан на принципе взаимодействия витамина А с соляной кислотой и глицерин-1,3-дихлоргидрином. Образующиеся при этом соединения имеют розовато-фиолетовый цвет. Максимум поглощения 540 – 570 нм. Биологический объект подвергается предварительной обработке: омылению, экстрагированию неомыляемой фракции, удалению растворителем, растворению в хлороформе и т.д. при определении витамина А в препаратах, содержащих больше 10 000 МЕ в 1 г, омыление не проводят. Концентрацию витамина определяют одним из четырех способов:

1) сравнением окраски с серией эталонов;
2) колориметрическим методом;
3) фотометрическим методом;
4) фотоколориметрическим методом.

Витамин B_1 (тиамин)



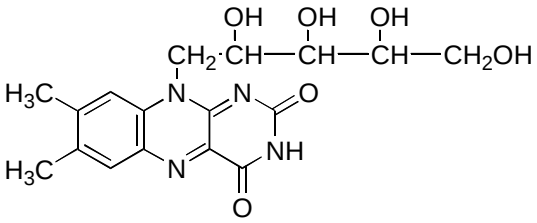
Применяют прежде всего для лечения болезни бе́ри-бе́ри (шелушение кожи, экзема).

Физико-химические свойства. Бесцветный кристаллический порошок, хорошо растворим в воде, плохо – в спирте, стойкий к действию внешней среды, не разрушается и не окисляется под влиянием света и кислорода воздуха, не теряет своих свойств ни в кислой, ни в щелочной среде. В настоящее время получают синтетическим путем.

Дефицит витамина B_1 приводит к нарушению белкового обмена, аминокислотного состава белков. Отмечено нарушение жирового и минерального обмена.

Методы определения. Химический метод определения B_1 основан на окислении тиамина в щелочной среде красной кровяной солью в тиохром, который обладает яркой синей флюоресценцией пропорционально концентрации тиамина, из которого получен тиохром. Определение ведется флюорометрически.

Витамин B_2 (рибофлавин)



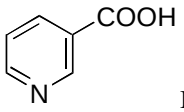
При пониженном содержании или отсутствии в пище B_2 у человека отмечаются ухудшение аппетита, падение массы тела, слабость, головная боль, чувство жжения кожи, резь в глазах, нарушение сумеречного зрения и другие болезни.

Установлено, что B_2 имеет большое значение в дыхательных функциях клеток, образуя часть окислительно-восстановительной системы и действуя в качестве переносчика водорода к кислороду.

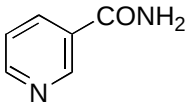
Методы определения. Химические методы определения B_2 основаны на флюорометрии после окисления перманганатом мешающих флюоресцирующих примесей или в бутиловоалкогольной вытяжке. Методы осно-

ваны на свойстве рибофлавина переходить при облучении светом в щелочной среде в люминфлавин. Последний в хлороформе обладает яркой желто-зеленой флюоресценцией, по которой косвенно судят о концентрации рибофлавина в пробе.

Витамин PP (никотинамид)



никотиновая кислота

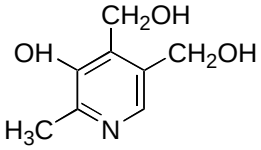


Никотинамид

Отсутствие в организме никотиновой кислоты ведет к тяжелому заболеванию – *пеллагре.* У больного пеллагрой (от ит. pelle aqra – шершавая кожа) вначале резко падает аппетит, появляются быстрая утомляемость, апатия, бессонница. Затем развиваются поносы и изменения в полости рта. На коже появляются красные пятна, которые постепенно темнеют и распухают, внешне напоминает проказу. При тяжелых случаях пеллагры поражается нервная система, идет нарушение рефлексов и появляются психические расстройства.

Методы определения. Химические методы определения никотиновой кислоты основаны на колориметрировании окрашенных продуктов, образующихся при взаимодействии витамина с бромистым роданом. При этом пиридиновое кольцо молекулы никотиновой кислоты разрывается с образованием глютаконового альдегида, который с анилином образует желто-зеленую окраску. Количество витамина определяется путем колориметрического сопоставления окраски пробы с окраской стандартного раствора никотиновой кислоты.

Витамин B_6 (пиридоксин)



Бесцветные кристаллы горького вкуса, хорошо растворимые в воде и в спирте. Устойчив к теплу, щелочам и кислотам, разрушается на свету, особенно при действии ультрафиолетовых лучей.

B_6 регулирует преимущественно белковый обмен. У человека недостаток витамина B_6 обычно проявляется в быстром развитии общего истощения.

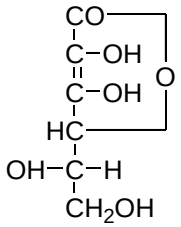
Методы определения. Химические методы определения B_6 применяются только для чистых растворов витамина. Используются микробиологические методы. Биологические методы длительны и громоздки.

Витамин B_{12} (цианкобаламин)

$C_{63}H_{90}N_{14}O_{14}PCo$. Структурная формула очень сложна. В центре комплекса находится кобальт. Недостаток витамина B_{12} в организме ведет к нарушению нормального кроветворения в костном мозге, развивается *анемия.*

Методы определения. Химические методы основаны на измерении интенсивности окраски самого витамина при помощи колориметра или спектрофотометра. Но методы недостаточно чувствительны при определении низких концентраций витамина.

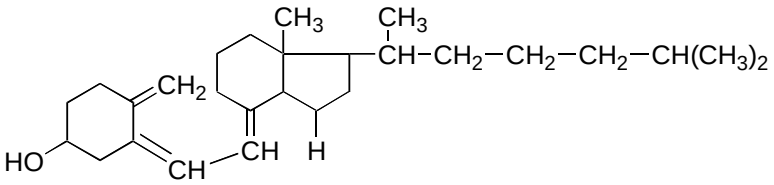
Витамин С (аскорбиновая кислота)



Витамин С влияет на углеводный обмен, участвует в регулировании окислительно-восстановительных процессов, свертываемости крови, регенерации тканей, образовании гормонов (стероидных), нормализует проницаемость капилляров.

Методы определения. Основаны на титровании исследуемого фильтрата (крови, ткани, мочи) раствором 2,6-дихлорфенол-индофенола (краска Тильмонса). Во время титрования синий цвет краски обесцвечивается, а в конце титрования становится розовым. При расчетах исходят из того, что 1 мл 0,0001 М раствора краски Тильмонса соответствует 0,0088 мг витамина С.

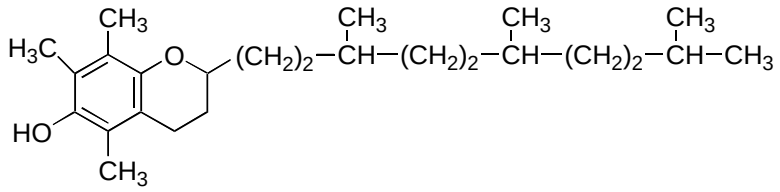
Витамин Д (кальциферол)



Недостаток витамина Д в детском возрасте вызывает рахит. Это противорахитный витамин.

Методы определения. Химический метод основан на титровании витамина Д треххлористым йодом. Применяется также цветная реакция с трихлоридом сурьмы с последующим фотометрированием. Перед исследованием отделяют витамин Д посредством хроматографирования на колонке.

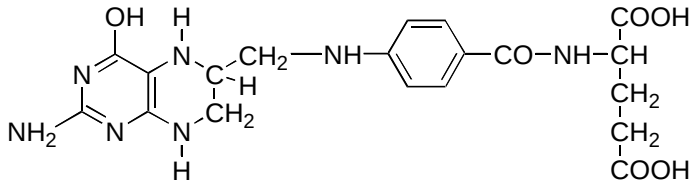
Витамин Е (токоферол)



Недостаток в организме приводит к нарушению процесса беременности, развитию гипертонической болезни, коронарного склероза, ревматизма и других сердечно-сосудистых заболеваний, влияет на процессы размножения.

Методы определения. Химический метод основан на цветной реакции: витамин Е дает окрашивание в красный цвет с азотной кислотой в спиртовом растворе. Этот раствор в последующем колориметрируют. Определение витамина Е в крови основано на цветной реакции его с хлоридом железа и α-дипиридином. Количество витамина определяется спектрофотометрическим путем.

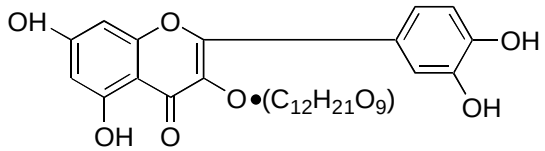
Фолиевая кислота



Играет важную роль в клеточном делении. Стимулятор и регулятор кроветворения. Обладает антианемическими свойствами. Является катализатором в синтезе аминокислот.

Методы определения. Наиболее чувствительным является микробиологический метод.

Витамин Р (рутин, цитрин…)



Недостаток вызывает боль в ногах и плечах, общую слабость и высокую утомляемость, падение прочности капилляров и развитие внезапных кровоизлияний на поверхности тела.

Методы определения биологические.

Другие витамины

Наиболее известными являются пантотеновая кислота (B_3), биотин (витамин Н), B_7, B_{10}, B_{11}, Т, B_{13} (оротовая кислота), B_{15} (пангамоновая кислота), холин-хлорид. Их роль в организме специфическая и еще до конца не изучена.

Ферменты

Название от латинского *fermentum* – закваска, иначе энзимы – специфические белковые катализаторы, присутствующие во всех живых клетках. Почти все биохимические реакции, протекающие в любом организме, катализируются соответствующими ферментами.

Как всякие катализаторы, ферменты снижают энергию активации, необходимую для осуществления той или иной химической реакции, направляя ее обходным путем – через промежуточные реакции, которые требуют значительно меньшей энергии активации.

Так, реакция АБ $\rightarrow$ А+Б в присутствии Ф идет следующим образом:

$$АБ + Ф \rightarrow АБФ \text{ и далее } АБФ \rightarrow БФ + А \text{ и } БФ \rightarrow Б+Ф.$$

Ферментные препараты – лекарственные средства, содержащие ферменты, оказывают направленное влияние на обмен веществ. Получают из продуктов животного происхождения, растений и микроорганизмов. Желудочный сок, пепсин, панкреатин и другие ферменты применяют при желудочно-кишечных заболеваниях с нарушением функций желез органов пищеварения.

Вопросы для самоконтроля

1. Что собой представляют живая клетка, белок?
2. Назвать и написать формулы основных аминокислот.
3. Дать характеристику химических свойств аминокислот.
4. Какова роль витаминов в организме?
5. Написать химические формулы основных витаминов.
6. Что такое ферменты, какова их роль в организме?

Глава 4. **ПРЕПАРАТЫ КОСМЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Косметика (от гр. Kosmetike – искусство украшать) – это учение о средствах и методах улучшения внешности человека: средства и способы ухода за кожей; вещества применяемые для придания свежести и красоты лицу и телу.

Косметика имеет древнюю историю. Еще египтяне, римляне, арабы подкрашивали щеки, ресницы, веки, завивали волосы, использовали благовонные масла, заменявшие им духи.

Научное развитие косметики началось в XIX веке. В понятие «косметик» стали включать лечение ряда заболеваний кожи, профилактику и устранение косметических недостатков кожи лица, шеи, волосистой части головы, рук, ног и т.д. Все это послужило причиной разделения косметики на *врачебную* и *декоративную.*

Врачебная косметика – наука о методах профилактики и лечения заболеваний и косметических недостатков кожи, волос, а также уход за ногтями и полостью рта в соответствии с современными достижениями медицины. Делится на *консервативную* (гигиеническую или профилактическую), *лечебную* и *хирургическую*.

Гигиеническая косметика, используя гигиенические средства (воду, мыло, лосьоны, кремы, пудры, зубные пасты, косметические процедуры), наряду с повседневными процедурами борется с проявлениями признаков старения (морщины, увядание кожи).

К косметическим процедурам относятся маски, чистка лица, массажи, паровые ванны, парафиновые аппликации, орошение лица паром (вапозон), дарсонвализация.

Лечебная косметика занимается лечением кожи лица и волос, облысения, нарушения пигментации кожи, гипертрихоза, доброкачественных новообразований кожи (родинки, бородавки, папилломы и др.), устранением веснушек, морщин. Кроме того, использует физические методы лечения: диатермокоагуляцию, дермабразию, криотерапию.

Сущность хирургической косметики состоит в оперативном устранении различных деформаций носа, губ, ушных раковин, удаление родинок, татуировок, а также избытков кожи лица (морщины лба, верхних и нижних век, подбородка, шеи). К хирургической косметике относятся операция удаления избытка жира на животе, бедрах, изменение формы молочных желез и др.

Задачи декоративной косметики – косметическими средствами сделать менее заметными или скрыть некоторые дефекты внешности или оттенить отдельные черты лица. К декоративной косметике относятся также прически, специальный уход за ногтями (маникюр, педикюр).

По назначению косметические средства разделяют на *гигиенические*, *лечебные*, *профилактические* и *декоративные*.

К *гигиеническим, профилактическим* и *лечебным* относятся косметические средства по уходу за зубами (зубные пасты, порошки), ртом (жидкость для полоскания рта), кожей лица, головы и тела (кремы, лосьоны, мыла), средства от пота (дезодоранты, лосьоны).

К средствам декоративной косметики – пудры, губные помады, грим, карандаш для бровей, пасты для ресниц, румяна, лаки для ногтей и волос, краски и восстановители для волос, бриолины.

Косметические крема и лосьоны выпускаются с учетом состояния жирности кожи (нормальная, жирная и сухая) и имеют различный состав и назначение (питательные, смягчающие, очищающие, защитные).

В состав многих кремов и лосьонов входят биологически активные вещества (витамины, гормоны, аминокислоты, экстракты трав), которые стимулируют процессы обмена в клетках кожи; кроме того, при изготовлении косметических средств используют и другие добавки специального назначения (дезинфицирующие и дезодорирующие вещества).

Наиболее распространенным гигиеническим косметическим средством является туалетное мыло. Жировые добавки, входящие в мыла (ланолин, спермацет, глицерин и др.) уменьшают его обезжиривающее действие, предохраняют кожу от раздражения, смягчают ее.

Косметические средства должны быть безвредными, поэтому они проходят проверку в лабораториях и клиниках и допускаются к продаже только с разрешения Госсанинспекции.

Декоративная косметика

Пудры

Порошкообразная пудра содержит либо только пигмент, либо еще и стеариновую кислоту, воски и т.п. для лучшего нанесения на кожу и более равномерного покрытия поверхности.

$CH_3(CH_2)_{16}COOH$ – стеариновая (октадекановая) кислота.

Воски природные – жироподобные вещества животного или растительного происхождения. Состоят из сложных эфиров жирных кислот и одно- или двухатомных высших спиртов. Делятся на животные (пчелиный воск, спермацет, ланолин и др.), растительные (карнаубский воск), минеральные или ископаемые (озокерит), воски микроорганизмов.

Например, ланолин содержит смесь диэфиров α-, β-алкандиолов и жирных кислот с 18 – 24 атомами углерода и около 10 % стеаринов. Желтая мазеобразная масса. Получают его очисткой шерстяного воска, который экстрагируют органическими растворителями из шерсти овец. Применяется для изготовления косметических кремов и лекарственных мазей.

В пудрах и других видах белой декоративной косметики применяются следующие типичные *пигменты*:

а) каолин (коллоидная глина), состоящий главным образом из силиката алюминия;

б) тальк. Является силикатом магния $Mq_3Si_4O_{10}(OH)_2$;

в) диоксид титана TiO_2 (титан белый), обладающий прекрасной кроющей способностью;

г) оксид цинка ZnO;

д) рисовый крахмал;

е) стеарат магния $(CH_3(CH_2)_{16}COO)_2Mq$;

ж) стеарат алюминия $(CH_3(CH_2)_{16}COO)_3Al$.

Путем смешивания пигментов получают пудры, отвечающие тем или иным назначениям. Эти пудры окрашиваются различными красящими пигментами. В качестве красящих пигментов служат в основном оксиды железа и др. металлов, изготовленные синтетическим способом. Широко применяют так называемые «земляные краски», прежде всего оксид железа, охру и минерал сиенит, хотя их оттенки могут быть разными в партиях изготовления. Красящий пигмент в зависимости от кроющей способности пудры содержится в количестве 1 – 5 %.

Компактные пудры состоят главным образом из тех же пигментов, что и порошкообразные, но при прессовании пигментные частички плотно скрепляются вместе, и при наложении на лицо эта пудра не является такой тонкодисперсной, как порошкообразная. Каолин и крахмал увеличивают компактность пудры, таким образом, компактную пудру можно готовить из этих компонентов. Обычно в смесь все же добавляют небольшое количество связующего вещества, в качестве которого могут выступать лано-

лин, глицеринмоностеарат и карбоксиметилцеллюлоза. Связующих веществ не должно быть много, иначе пудра станет слишком твердой и ее нельзя будет накладывать на лицо обычным способом.

Цветные кремы

Жидкие красящие кремы содержат большое количество пигментов. Типичный состав такого крема:

а) жирные кислоты, эфиры – 10 – 15 %;

б) ланолин, воски и т.п., глицерин, увлажнители – 5 – 10 %;

в) карбоксиметилцеллюлоза и другие производные целлюлозы – 1 %;

г) пигменты – 10 – 25 %;

д) вода – 55 – 80 %;

е) эмульгаторы, душистые и консервирующие вещества.

Иногда в этих кремах содержится большое количество (до 30 %) минерального масла. Еще больше пигментов содержат более плотные по консистенции красящие кремы; в них нет увлажняющих веществ, но есть жирные вещества.

Красящие карандаши имеют в своей основе касторовое масло, пчелиный воск, минеральные масла и воски; в них содержится около 30 % пигментов.

Цветные увлажняющие кремы аналогичны увлажняющим кремам, но содержат около 5 % пигментов.

Румяна

При изготовлении твердых и кремообразных румян соблюдают те же правила, что и при изготовлении соответствующих пудр. В румянах не содержится белых пигментов, а цветных гораздо меньше (3 – 5 %). В этих целях иногда используются водорастворимые красящие вещества, благодаря чему вся кремовая масса окрашивается равномерно.

Желеобразные цветные кремы имеют в своей основе прозрачный гель, изготовленный с помощью карбоксиметилцеллюлозы, желатина и т.п., и воды. В них тоже вводятся водорастворимые красители. Эти кремы дают очень тонкий слой и мягкий цвет.

Следует более подробно рассмотреть *красители* и *пигменты*.

Красящие вещества не должны раздражать кожу и вызывать аллергию, и главное, они не должны быть ядовитыми. Важным является и то, чтобы краситель сохранял требуемый цвет и не изменял его с течением времени.

Наиболее простыми в химическом отношении красителями являются соли и оксиды некоторых металлов. Из оксидов железа получают почти черный пигмент, а также коричневый, красный и желтый оттенки. Из солей и оксидов хрома получают желтую и зеленую окраску. Чистый углерод или сажа образуют черный пигмент; белый цвет дают, например, оксид титана, оксид цинка, некоторые силикаты и т.д.

Синтетическим способом изготовляются тысячи различных, более сложных органических красящих веществ. Их можно грубо разделить на кислотные, щелочные и нейтральные красители, а также красители бромной группы.

Кислотные красители

Их молекулы имеют в своей основе циклические органические вещества, получаемые из каменноугольного дегтя; к ароматическим ядрам присоединены одна или несколько кислотных сульфоновых или карбоксильных групп. Как органические кислоты они в той или иной степени растворимы в воде, но обычно не растворяются в органических растворителях. Кислотные (и щелочные) красящие вещества образуют так называемые молеобразные красители, а со щелочноземельными металлами или с солями тяжелых металлов – труднорастворимые лаки.

Красители кислотной группы можно осадить из их растворов с помощью, например дубильной кислоты, превратив их в нерастворимый красящий пигмент; эту процедуру часто проводят одновременно с крашением.

Щелочные красители

Группа этих красителей гораздо меньше, чем кислотных. Молекула красящих веществ, входящих в эту группу, содержит одну или несколько аминогрупп, что придает соединениям щелочной характер. Хотя некоторые красители, например *родамин*, имеют в своей молекуле карбоксильную группу, однако основность аминогруппы доминирует над кислотным характером карбоксильной группы. Эта двойственная реакционная способность влияет и на другие свойства этих веществ, такие как растворимость и, прежде всего, на образование окрашенных лаков.

Нейтральные красители

В их молекулах не содержится сколько-нибудь значительных кислотных или щелочных групп. По своей химической структуре они довольно

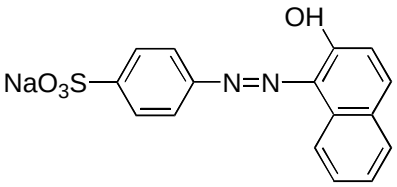
разнообразны, не растворяются в воде и устойчивы по отношению к кислоте и щелочи; некоторые из них растворимы в органических растворителях.

Красящие вещества, содержащие бром

К ним относятся главным образом красящие группы флуоресцеина и все их галогенированные формы. *Флуоресцеин* является производным ароматического углеводорода – *флуорена*. Бромные красители используются, в частности, в качестве красящих веществ в губных помадах. В связи с их плохой растворимостью в основную массу добавляют особые *«бромные растворители»*, например *касторовое масло*.

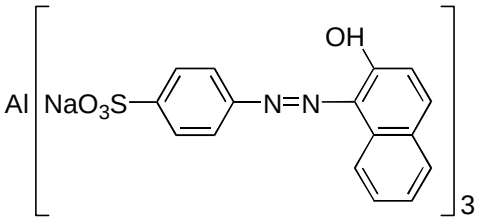
Примеры структур красящих веществ:

а)



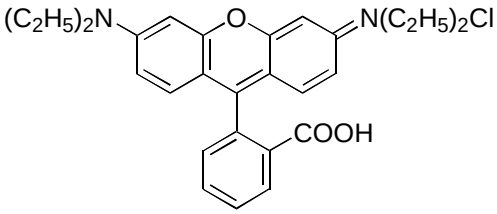
Кислый краситель
оранж № 4 (моноазокраситель)

б)



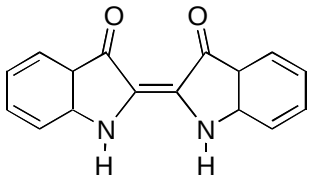
Алюминиевый лак
оранж № 4 (нерастворимый пигмент)

в)



Щелочной краситель
красный № 19 (ксантен)

г)



Нейтральный краситель
синий № 6 (индиго)

Декоративная косметика для глаз

Она должна строго соответствовать определенным требованиям. Важно, чтобы эти средства не раздражали кожу и не вызывали аллергию, так как они вступают в соприкосновение с чувствительными участками лица – слизистой оболочкой глаз и глазного яблока тонкой кожей век.

Тушь для ресниц

Важно, чтобы основные компоненты твердой туши не растворялись в воде; большое значение имеет также способность сцепления с поверхностью волоса. В качестве основной массы используют смесь, которая обычно состоит из следующих веществ:

а) производные стеариновой кислоты;

б) пчелиный или карнаубский воск, парафин;

в) ланолин;

г) триэтаноламин.

К этим веществам часто добавляют 10 – 20 % воды и изготовляют плотную, почти твердую эмульсию. Если не добавлять воды, то тушь будет твердой. Кроме того, тушь также включает пигмент (5 – 10 %). В качестве черного пигмента рекомендуется сажа, так называемая газовая сажа.

Водорастворимая твердая тушь основывается на смесях некоторых мыл и газовой сажи. Она, как правило, не раздражает глаз и легко смывается водой.

Жидкая тушь содержит пигменты, обычно суспендированные в плотных масляных жидкостях. Наиболее часто в ее состав входит касторовое масло (до 85 %).

Существует также жидкая тушь на водной основе. Можно изготовить суспензию, в которой содержится более 80 % воды, около 15 % газовой сажи и небольшое количество дополнительных веществ.

Тени для век

Сухие тени (пудры) для век основаны на тех же веществах, что и обычные пудры. Окраску можно получить непосредственно от цветного пигмента или вещества, предварительно обработанного красителем.

Цветной крем для век часто имеет в своей основе вазелин, количество которого может достигать 50 %. Кроме этого в его состав входят воски, ланолин и различные органические соединения, как правило, те же, что и для кремов. Пигментов и красок в кремах содержится от 10 до 20 %. Крем-тени для век можно готовить как и губную помаду.

Жидкие тени для век основываются на кремах дневного типа. Однако в них для достижения лучшего схватывания иногда добавляют, например вазелин, что, конечно, делает крем довольно жирным на ощупь.

Контурные краски

Контурные краски для век могут быть твердые или жидкие. По своему составу они напоминают твердую (в виде брусков) или жидкую (на водяной основе) тушь для ресниц.

Карандаши для век в основном подобны губной помаде.

Губные помады

Важнейшим компонентом основы губной помады служит воск (например пчелиный), который связывает и схватывает компоненты с кожей, и масло (например касторовое), действующее в качестве растворителя красок. Различные рецепты губных помад содержат, в частности, следующие компоненты:

а) пчелиный воск (5 – 10, даже 30 %) – связующее, увеличивает вязкость;

б) воск карнаубский (3 – 6 %), обеспечивает прочность формы и увеличивает блеск губной помады;

в) озокерит (3 – 10 %), способствует связыванию компонентов в массе помады;

г) шерстяной жир (5 – 10 %) – связующее, дает губам ощущение мягкости (при чрезмерном употреблении возникает липкость);

д) стеариловый спирт (1 – 3 %) – облегчает нанесение на кожу губ;

е) масло какао (2 – 6 %) – облегчает нанесение на кожу, ранее применялось как основной компонент губной помады, быстро портится;

ж) касторовое и другие масла (30 – 60 %) – облегчают нанесение на кожу и действует в качестве растворителя красителей;

з) жирорастворимые красители.

Компоненты губной помады прежде всего не должны быть ядовитыми; они должны быть приятными на вкус и не раздражающими, поскольку входят в соприкосновение со ртом и его слизистой. При планировании состава губной помады обращают внимание на температуру плавления помады, которая должна быть 50 ºС или выше, на способность к равномерному нанесению на кожу, на внешний вид и т.д.

Типы кремов по составу

Кремы для кожи по их составу можно разделить на 4 группы:

1) жирные;

2) эмульгирующие;

3) эмульсионные;

4) нежирные.

Жирные кремы. Содержат только жиры или жироподобные компоненты. Жирные кремы используют как очищающие масла и жиры, защитные кремы, масла для загара, кремы и масла для волос, кремы и масла для массажа и др.

Эмульгирующие кремы. Эти кремы также являются обезвоженными и содержат главным образом жировые компоненты. От предыдущей группы они отличаются наличием большого количества эмульгирующего вещества (эмульгатора), благодаря чему легко образуют эмульсии с водой и легко смываются с кожи или волос. Часто содержат высокомолекулярные спирты, воски и полиспирты, которые как раз и вызывают быстрое эмульгирование.

Эмульгирующие кремы используют в принципе в тех же составах, что и жирные кремы.

Эмульсионные кремы и молочко. Эмульсии используют во всех типах составах для ухода за кожей. Более легкие (по консистенции) кремы и все виды молочка являются обычно эмульсиями «масло – в воде». Жирные ночные и лечебные кремы принадлежат к типу «вода – в масле».

Обе фазы эмульсии являются обычно растворами, образованными многими веществами. Таким образом, состав эмульсий может быть довольно сложным.

Нежирные кремы

В основе этих кремов главным образом – вода, спирт, глицерин и т.п. Желеобразную массу получают с помощью желатина, агар-агара, карбоксиметилцеллюлозы и других веществ, образующих плотные коллоидные растворы (гели). Этот тип кремов используется для ухода за кожей и в лечебных целях.

Кремы для ухода за кожей лица

Дневные, увлажняющие кремы

Дневные кремы являются эмульсиями типа «вода – в масле». Их используют либо в качестве крема для придания коже матового, лишенного блеска вида, либо в качестве основы под макияж.

Состав классического дневного крема может быть следующим:

а) стеариновая кислота – 15 – 20 %;

б) гидроксид натрия – 0,5 %;

в) триэтаноламин (эмульгатор) – 1 %;

г) глицерин – 1 – 2,5 %;

д) вода – 60 – 80 %;

е) душистые вещества;

ж) консервирующие вещества.

Использование такого крема основано на том, что при наложении его на кожу вода быстро испаряется и остается тонкая матовая пленка, покрывающая поверхность кожи. Она образована, главным образом, из стеариновых кислот. В настоящее время получили распространение увлажняющие кремы и увлажняющее молочко.

В *увлажняющем креме* воды от 70 до 90 %. Масляная фаза состоит, в основном, из смеси, содержащей жирные кислоты, воски и т.д., количество увлажнителей – обычно 5 – 10 %. Иногда добавляются ланолин или его производные, какое-либо масло и др.

Увлажняющее молочко отличается от крема, как правило, тем, что в нем содержится больше воды – 80 – 90 %. Когда вода испаряется, остающаяся после этого пленка составляет одну пятую или даже одну десятую часть от наложенного на кожу количества крема.

Крем, накладываемый под макияж, принадлежит к типу дневного крема, содержащего 50 – 70 % воды. Пленка, оставляемая им на коже, толще, поэтому больше подходит для основы под макияж. Этот крем содержит также некоторое количество пигмента (3 – 5 %), который придает коже легкий оттенок.

Ночные кремы

Содержат более жирные эмульсии, чем дневные кремы.

Состав типичного ночного крема (классического кольдкрема) следующий:

а) пчелиный воск – 14 %;

б) минеральное масло – 50 %;

в) бура – 1 %;

г) вода – 35 %.

Таким образом, получается кажущаяся жирной эмульсия типа «вода – в масле». В современных жирных ночных кремах минеральное масло заменяется, как правило, каким-либо растительным или животным маслом (или жиром). Вместо пчелиного воска (или дополнительно к нему) в ночных кремах используются синтетические или полусинтетические воски и высокомолекулярные спирты; часто в эти кремы добавляют другие активные вещества.

Кремы для рук

В качестве кремов для рук обычно используют эмульсии типа ночного крема (кольдкрема), увлажняющего крема или увлажняющего молочка, или нежирные гели. В принципе кремы для рук не многим отличаются от составов для лица.

Защитные кремы для рук содержат обычно большое количество силиконов, которые образуют на руках водо- и грязеотталкивающую пленку.

Есть другие, специальные кремы, например для массажа. Основа такая же.

Лосьоны для лица

Кроме воды в лосьонах для лица может содержаться 15 – 25 % спирта. Состав, содержащий более 30 % спирта, может оказывать раздражающее действие на кожу, поэтому такие составы, как правило, уже не производятся.

Помимо растворителя лосьоны для лица обычно содержат борную кислоту, соли алюминия, растительные экстракты и т.д. Кроме того, добавляют бактерициды и фунгициды для уничтожения бактерий и грибков, а также в какой-то мере для отделения грязи от кожи. Алюминиевые соли оказывают на кожу стягивающее действие. Лосьоны для лица чаще бывают нейтральные или кислые. Кислые лосьоны хороши после мытья мылом для удаления с кожи возможных щелочных остатков от мыла.

В продаже бывают и так называемые безалкогольные лосьоны. В них содержатся высшие спирты, например, глицерин или изопропиловый спирт, которые улучшают растворяющие и очищающие свойства лосьонов.

Маски для лица

Эти средства можно в зависимости от их назначения разделить на следующие группы:

а) омолаживающие;

б) стягивающие (адстрингирующие);

в) очищающие;

г) успокаивающие.

Сырье, используемое для изготовления масок, делят на основные составляющие следующим образом.

1. Кремовые основы и эмульгаторы состоят главным образом из производных жирных кислот или жирных спиртов; в качестве примера можно привести глиценмоностеарат и полиэтиленгликольстеарат;

2. Адсорбирующие вещества, такие как каолин, тальк, оксиды цинка, алюминия и магния;

3. Вещества, увеличивающие вязкость, – крахмал, карбоксиметилцеллюлоза, желатин, латекс;

4. Для понижения поверхностного натяжения можно использовать различные поверхностноактивные вещества.

В зависимости от типа маски в нее добавляют, например, освежающие вещества (такие как камфора), стягивающие (адстрингирующие) (такие как соли алюминия), дубильные вещества, молочную кислоту, успокаивающие вещества (такие как азулен) или различные лечебные препараты.

Солнцезащитные кремы

Солнцезащитные кремы всегда содержат определенное вещество, которое поглощает ультрафиолетовые лучи. Такие воздействия света на кожу, как покраснение, загар, припухлость и т.д. вызываются как раз ультрафиолетовой частью спектра, невидимой для глаз. Если с помощью солнцезащитного крема ослабить облучение, кожа может дольше находиться на солнце, и реакция не протекает столь бурно, загар покрывает кожу ровнее и мягче. Защитные вещества, поглощающие ультрафиолетовые лучи, называют светофильтрами. Существует большое количество светопоглощающих веществ, перечислить их просто невозможно. В качестве примера можно упомянуть многие эфиры салициловой кислоты, сульфат хинина, некоторые силиконы.

Препараты для загара

Препараты, придающие коже цвет загара, не усиливают пигментацию кожи, а лишь вызывают окрашивание поверхности кожи. Наиболее распространенным таким веществом является *дигидроксиацетон*. Его добавляют в крем в количестве 3 – 4 %. Добавление витамина А улучшает цвет кожи.

Одной из форм препарата может быть, например, его 3 %-ный водно-спиртовой раствор или молокообразная эмульсия, содержащая спирт. Вещество должно действовать в течение нескольких часов, чтобы на коже успела произойти химическая реакция. По этой реакции на поверхности кожи образуются вещества, придающие ей цвет загара.

Средства для отбеливания кожи

Для оказания эффективного действия отбеливающие кремы должны содержать довольно *сильные окислители*. Кожу пытались отбеливать давно. В частности, практиковалось удаление веснушек и пигментных пятен с помощью лимонного сока или окисляющих веществ типа перекиси водорода и многих других *пероксидов* и *перборатов*, которые проявляют умеренный отбеливающий эффект.

Лучшие результаты дают вещества, которые препятствуют серии ферментных реакций, протекающих с образованием пигмента – *меланина*. Некоторые из этих веществ имеют в своей основе *хлорид ртути* и его производные, другие – *гидрохинон* и его производные. Обе эти группы обладают довольно сильным действием, но могут вызвать нежелательные последствия.

Как известно, ртуть ядовита, однако в препаратах содержится менее 5 % ртути, и если избегать попадания такого крема на пораженные участки кожи, то он, в сущности, безопасен. Аллергические реакции наблюдаются довольно редко.

Гидрохиноновые препараты являются весьма сильными; они могут разрушать уже имеющиеся в организме меланины. Довольно часто они вызывают аллергические реакции, поэтому их обычно стараются не применять.

При использовании отбеливающих препаратов очень важно соблюдать прилагаемые к ним инструкции.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое косметика?
2. Назвать (перечислить) вещества, входящие в состав пудр.
3. Какие вещества входят в цветные крема?
4. Назвать основные красители, применяемые в косметических препаратах.
5. Какие требования, предъявляются к губным помадам, составам по уходу за кожей лица, век?
6. На основе каких средств изготовляют лосьоны?
7. Какие жироподобные соединения используют для получения косметических препаратов?
8. На чем основаны средства, применяемые:
   а) для отбеливания кожи;
   б) для загара?
9. Перечислить неорганические соединения, используемые в косметической химии. Их предназначение.

Глава 5. **ПИЩЕВЫЕ ДОБАВКИ**

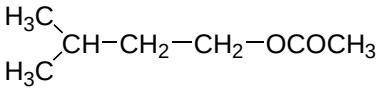
Химия глубоко проникла в пищевую промышленность и во многие пищевые продукты добавляют химические вещества. Они придают пищевым продуктам достаточно привлекательный внешний вид, приятный запах, консервируют их и обеспечивают большую стойкость к окислению кислородом воздуха. Такие пищевые добавки выделяют либо из природных источников, либо синтезируют химическим путем.

Остановимся сначала на пищевых добавках, улучшающих запах, внешний вид и вкус. Как известно, запах и вкус некоторого природного материала (плодов, цветов, эфирных масел и т.д.) обычно определяется химическими соединениями, входящими в их состав. Как правило, это бывает не одно соединение, а смесь десятков веществ, чаще летучих эфиров, сложных эфиров, спиртов, альдегидов, кетонов и углеводородов.

Из природных источников выделены основные вещества, ответственные за запах соответствующего продукта.

Примеры источников и соответствующих веществ, выделенных из них:

а) Бананы:

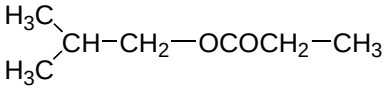


– изопентилацетат

б) Ананасы:

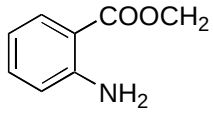
$CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5$ – этилбутират

в) Ром:



– изобутилпропионат

г) Виноград:

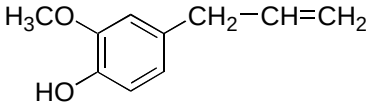


– метилантранилат

д) Чеснок:

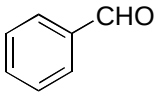
$CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2$ – диаллилдисульфид

е) Гвоздика:



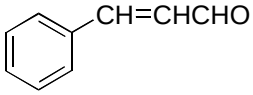
– эвгенал

ж) Горький миндаль:



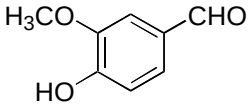
– бензальдегид

з) Корица:



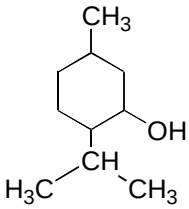
– коричный альдегид

и) Ваниль:

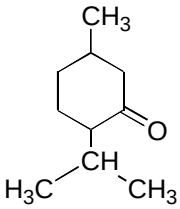


– ванилин

к) Перечная мята:

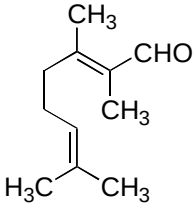


– ментол,



– ментон

Существует много веществ с приятным запахом среди терпеноидов. Например выделенный из лимонного масла цитраль:



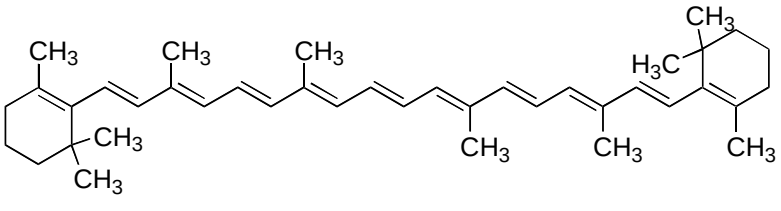
Так как ряд этих веществ имеет несложную структуру, то их получают синтетическим путем и по мере необходимости используют для улучшения вкуса или запаха продуктов питания. Известно, что многие формиаты имеют запах слив, ацетаты пахнут грушами, бутираты и изобутираты имеют ананасовый аромат, а валераты и изовалераты по запаху напоминают яблоки.

Для улучшения внешнего вида продуктов питания (конфет, тортов, мороженого, напитков и ряда других) широко используются разнообраз-

ные и всевозможные органические красители, преимущественно природного происхождения. Среди них:

а) Каротиноиды, которые делятся на каротины и ксантофиллы. Они содержат систему сопряженных связей C=C, встречаются в растениях (помидоры, кукуруза, морковь, перец, плоды цитрусовых, шиповник) и у животных (омары, крабы, форель, лосось, яичный желток и др.).

Наиболее известным каратиноидом является β-каротин из моркови:



– β-каротин

Из каротинов легко получают витамин А. К каротинам относится и красное красящее вещество помидоров – ликопин.

Кислородные производные каротинов называются ксантофиллами. Примером служит дигидроксипроизводное α-каротина, желтое красящее вещество лутеин, содержащееся в желтках, перьях канареек, цветах одуванчиков и др. Он содержится в листьях зеленых растений совместно с хлорофиллом. Когда осенью исчезает зеленый хлорофилл, листья краснеют или желтеют.

б) Хлорофиллы – зеленые красители:

$$C_{32}H_{30}ON_4Mg\begin{cases}COOCH_3\\COOC_{20}H_{39}\end{cases}$$ – хлорофилл-α

$$C_{32}H_{28}ON_4Mg\begin{cases}COOCH_3\\COOC_{20}H_{39}\end{cases}$$ – хлорофилл-β

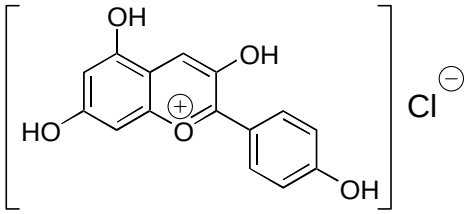
в) Антоцианины – природные красители, содержащиеся главным образом в цветах. Среди них:

а) красный пеларгонин – в пеларгонии;

б) синий цианин – в васильках;

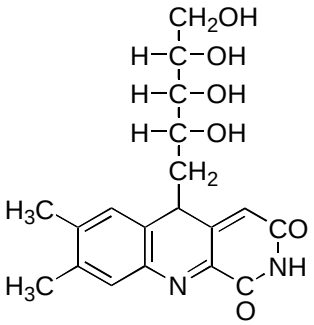
в) розовый пеонин – в пионах.

Приведем структуру пеларгонина, антицианина из пеларгонии:



Цветовая гамма антицианинов сильно зависит от pH.

г) Рибофлавин – желтый краситель:



д) В пищевой промышленности применяют и другие красители природного происхождения. Иногда практикуется применение красителей, получаемых синтетическим путем.

Для окрашивания пищевых продуктов в цвета от желтого до темно-оранжевого используют каротин и каротиноиды. Красный цвет обеспечивают антоцианы, полученные из неядовитых растений (смородины, черной бузины, темных сортов винограда, черноплодной рябины, сорго и др.). Желтый цвет дает также экстракт из корневища тропического растения куркума. Зеленый – некоторые производные хлорофилла (например его медный комплекс). Для окраски винно-водочных, кондитерских изделий, супов, соусов применяют жженый сахар («сахарный колер»). Минеральный краситель ультрамарин используют для отбеливания сахара.

Ультрамарин – это пигмент, получаемый сплавлением каолина с Na_2CO_3 и серой или Na_2SO_4 и углем. В зависимости от соотношения сходных веществ и условий реакции полученное соединение имеет различные цвета (от зеленого до фиолетового). Широкое применение получил синий ультрамарин состава $Na_6Al_4Si_6S_4O_{24}$. Его используют для подсинивания пищевых продуктов.

Из неорганических красителей применяют $CaCO_3$, $CaSO_4$, TiO_2 – как белые пигменты. Соли железа используют как желтые и черные пигменты, сульфиты и $NaNO_2$ – как цветообразующие вещества мясных продуктов.

Для отбеливания, например муки, применяют бромaты и йодаты калия и кальция, бензоилпероксид, хлор и ClO_2, персульфаты аммония и калия.

Применение синтетических красителей (дифенил- и трифенилметановых, ксантеновых, антрахиноновых, азокрасителей и др.) для окрашивания пищевых продуктов в нашей стране крайне ограничено. Для окрашивания кондитерских изделий, напитков и некоторых других продуктов разрешены индигокармин и тартразин. За рубежом используют более 40 различных синтетических красителей.

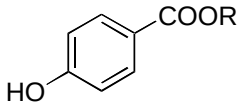
Наряду с пищевыми добавками, качественно влияющими на внешний вид, запах и вкус, в пищевой промышленности применяется ряд других добавок с целью улучшения технологии процесса производства, структуры физико-химических свойств, увеличения сроков хранения, повышения биологической и пищевой ценности. К ним относятся природные и синтетические консерванты, антиоксиданты, окислители, разрыхлители, эмульгаторы, стабилизаторы, вещества, регулирующие pH, витамины, микроэлементы, аминокислоты, природные пряности.

Рассмотрим некоторые из них.

Консерванты применяют для предупреждения порчи продуктов микроорганизмами. К ним относятся: SO_2, сульфиты, гидросульфиты (для консервирования плодоовощных продуктов, полуфабрикатов и вин), бензойная кислота и ее соли (для увеличения сроков хранения некоторых безалкогольных напитков, повидла, икры), сорбитовая кислота и ее соли (добавляют в плодово-ягодные соки, маргарин, майонез, сгущенное молоко, плавленые сыры), пероксид водорода (применяют в производстве полуфабрикатов, пищевого желатина, для обработки молока, отправляемого на сыроделие), уротропин (для консервирования икры).

За рубежом в качестве консервантов используют эфиры гидробензойной кислоты, пропионовую кислоту и ее соли, бифенил, фенилфенол, дегидрацетовую кислоту, антибиотики пимарцин, низин. Иногда применяют нитрофурановые соединения.

Хорошими консервирующими свойствами обладают алкиловые эфиры п-гидроксибензойной кислоты.

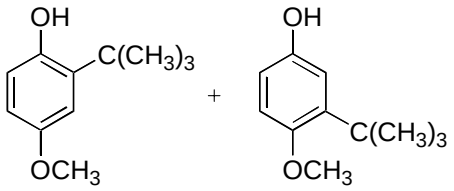


Ее применяют в качестве консерванта в хлебобулочных изделиях, пиве, фруктовых продуктах. Сорбиновая кислота $CH_3CH{=}CHCH{=}CHCOOH$ хорошо консервирует фруктовые продукты, овощи.

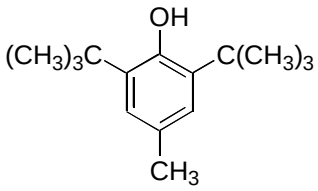
Антиоксиданты (антиокислители) применяют для защиты пищевых продуктов, прежде всего жиров и масел от окисления, порчи, прогоркания.

С этой целью широко применяют смеси:

а) 2- и 3-трет-бутил-4-метокифенола (BHA):



б) 2,6-ди-(трет-бутил)-4-метилфенола (BHT):



В качестве антиокислителей применяют также эфиры галловой кислоты, токоферолы, аскорбиновую кислоту и ее соли, тиодипропионовую кислоту $S(CH_2CH_2COOH)_2$ и ее эфиры, цитраты и много других соединений.

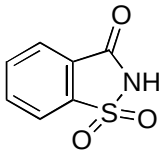
Для изменения и сохранения консистенции продуктов используют пищевые добавки, называемые загустителями и студнеобразователями. К ним относятся полисахариды (пектин, агар, альгинат натрия, гуммиарабик и некоторые камеди), желатин и крахмал, модифицированные путем обработки уксусной и фосфорной кислотами, щелочами, ферментами, целлюлоза и ее эфиры.

В качестве разрыхлителей используют нестойкие к нагреванию карбонаты и гидрокарбонаты: $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3, $NaHCO_3$, $KHCO_3$, а также тартраты и гидротартраты.

Для получения эмульсий используют вещества, называемые эмульгаторами. В качестве эмульгаторов применяют моно- и диацилглицериды – продукты этерификации глицерина лимонной, молочной, винной, рициновой, янтарной, пальмитиновой кислотами; твины (сорбитали); стеарилмолочную кислоту и ее соли, а в качестве пеногасителей – полидиметилсилоксан.

Для подслащивания пищевых продуктов вместо сахара используют его заменители: сорбит, ксилит, маннит и синтетические сладкие вещества, в частности:

Сахарин, который в 400 – 500 раз слаще сахара:

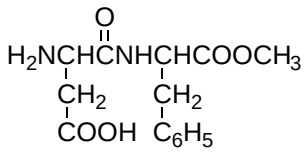


– имид 2-сульфобензойной кислоты

Цикламаты – натриевые, калиевые, кальциевые соли цикламовой кислоты (в 40 – 50 раз слаще сахарозы): $C_6H_{11}NHSO_3H$;

Ацесульфат калия (в 130 раз слаще сахарозы);

Аспартам (слаще сахарозы в 180 – 200 раз):



Тауматин (тамин), выпускаемый в Великобритании (в 2500 раз слаще сахарозы).

Применение пищевых добавок допустимо только в том случае, если они не угрожают здоровью человека даже при длительном использовании.

Пищевые добавки входят в рацион человека уже много веков: соль, специи (перец, гвоздика, корица, мускатный орех). Однако широкое использование пищевых добавок началось в конце XIX века. Оно связано с ростом населения планеты, концентрацией его в городах, необходимостью совершенствования традиционных пищевых технологий, достижениями химии, созданием продуктов специального назначения.

Применяемые в качестве пищевых добавок вещества проходят гигиенические и токсикологические испытания. Нельзя забывать, что любое химическое соединение при определенных условиях может быть токсичным. Что касается пищевых добавок, то здесь правильнее говорить о безвредности вещества при предлагаемом способе его применения. Решающую роль играют доза (количество вещества, поступающее в организм в сутки), длительность потребления, режим, пути поступления вещества в организм и т.д. С целью гигиенической регламентации экспериментально обосновывают предельно допустимые концентрации (ПДК), т.е. концентрации, которые не вызывают при ежедневном воздействии на организм в течение сколь угодно длительного времени отклонений в здоровье.

При установлении величины ПДК учитывается очень большое число факторов. Исследования проводятся специальными организациями и регламентируются определенными правилами.

Вопросы для самоконтроля

1. Зачем нужны пищевые добавки?
2. Привести примеры пищевых добавок, улучшающих вкусовые качества продуктов.
3. Какие химические соединения определяют запах фруктов и пряностей?
4. Какие природные или синтетические вещества используют для окраски пищевых продуктов?
5. Какие соединения разрешают использовать в качестве консервантов?
6. Зачем в пищевой промышленности применяют антиокислители?
7. Какие вещества применяют в качестве антиокислителей?
8. Какие вещества рекомендовано использовать в качестве разрыхлителей?
9. Что используют для подслащивания пищевых продуктов вместо сахара?

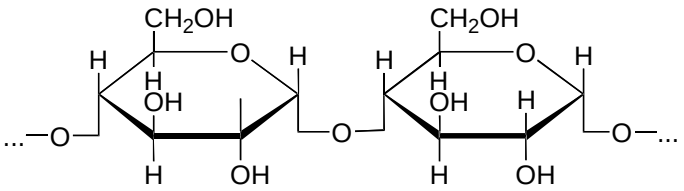
Глава 6. **ЛИКЕРО-ВОДОЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ**

Основой ликеро-водочных изделий является этиловый спирт C_2H_5OH.

Биохимические методы получения спирта

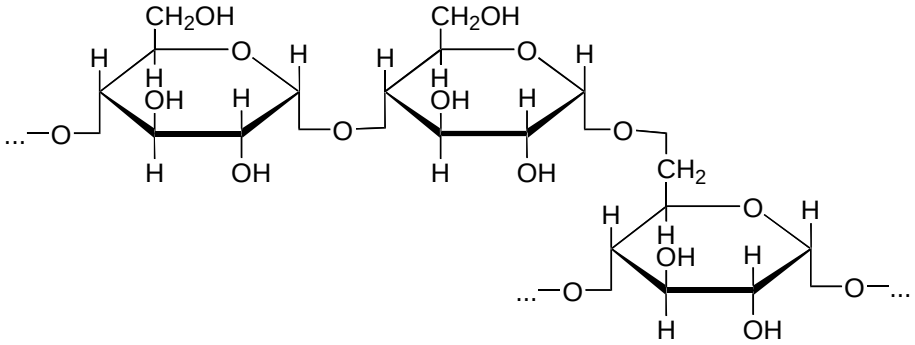
К ним прежде всего относится получение спиртов брожением сахаристых веществ. Этот способ заключается в том, что растительное сырье (картофель, хлебные злаки – рожь, пшеница, кукуруза), содержащее *крахмал* (крахмал состоит из полисахаридов двух различных типов: *амилозы* и *амилопектина*), подвергают брожению.

Амилоза – длинная линейная цепь остатков глюкозы, соединенных через кислородные атомы в положении 1 и 4,



Амилоза

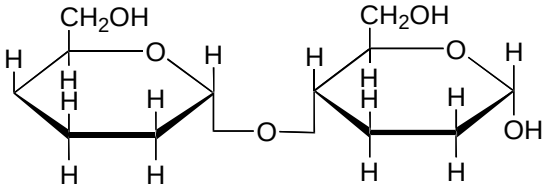
Амилопектин состоит также из остатков глюкозы, но имеет разветвленное строение:



Амилопектин

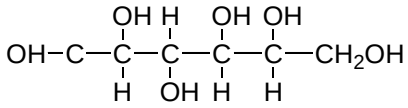
Сырье измельчают и обрабатывают перегретым паром при температуре 140 – 150 ºС. К полученной густой массе прибавляют солод (проросшие, высушенные и измельченные зерна ячменя). Солод содержит *фермент диастаз*. Под влиянием диастаза крахмал при температуре 62 ºС превращается в *солодовый сахар (мальтозу)* $C_{12}H_{22}O_{11}$. К осахаренному раствору при 33 ºС прибавляют дрожжи, в которых содержится *фермент.*

Мальтоза – дисахарид, построенный из двух остатков глюкозы:



Солодовый сахар (мальтоза)

В результате гидролиза солодовый сахар (мальтоза) присоединяет воду и распадается на две молекулы виноградного сахара (глюкозы) $C_6H_{12}O_6$:

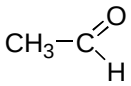


Глюкоза

Глюкоза в процессе брожения распадается на этиловый спирт и диоксид углерода CO_2:

$$\underset{\text{æëþ êî çà}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow[\text{áðî æåíè åÿ}]{\text{ï ðî öåññ}} \underset{\substack{\text{ýòèëî âû é}\\ \text{ñïèðò}}}{2\,C_2H_5OH} + 2CO_2$$

Кроме этилового спирта при брожении получаются также в небольших количествах уксусный альдегид



и смесь спиртов от C_3 до C_5 – так называемое сивушное масло:

($CH_3 – CH_2 – CH_2OH$, Пропиловый $CH_3 – CH_2 – CH_2 – CH_2OH$, Бутиловый

$CH_3 – CH_2 – CH_2 – CH_2 – CH_2OH$) Пентиловый (амиловый)

После окончания брожения жидкость, содержащую 15 – 18 % этилового спирта, подвергают ректификации и выделяют из нее 95,5 %-ный этиловый спирт. Остаток после ректификации (барда́) является ценным кормом для скота. На получение 1 тонны этилового спирта по этому методу затрачивается около 10 тонн картофеля.

Из сивушного масла выделяют пропиловый, изобутиловый, амиловый и другие спирты.

Этиловый спирт получают биохимическими методами и не из пищевого сырья. Для этой цели используют древесину (древесные опилки) и другие виды непищевого сырья, содержащие *целлюлозу*. Целлюлоза, аналогично крахмалу, представляет собой сложное органическое вещество – полисахарид $(C_6H_{10}O_5)_n$.

В результате гидролиза разбавленной H_2SO_4 под давлением из целлюлозы образуется глюкоза, которую затем биохимическим способом превращают в этиловый спирт. Такой этиловый спирт (*гидролизный спирт*)

обычно содержит некоторое количество *метилового спирта* CH_3OH и не применяется для изготовления спиртовых напитков. На получение 1 тонны гидролизного спирта требуется затратить 9 тонн древесины.

Синтетические методы промышленного получения этилового спирта

1) *Сернокислотная гидратация этилена*

Присоединение воды к этилену происходит в присутствии катализаторов ($ZnCl_2$, H_2SO_4 и др.) с образованием этилового спирта

$$CH_2 = CH_2 + H\text{-}OH \rightarrow CH_3 - CH_2 - OH.$$

2) *Прямая гидратация этилена*

Этилен подается компрессором в реактор, куда направляется водяной пар (t = 230 – 360ºС и Р ≈ 80 атм.), в присутствии катализатора H_3PO_4 (на алюмосиликате) происходит реакция гидратации с образованием C_2H_5OH.

Характеристика C_2H_5OH

Его еще называют винным спиртом. Бесцветная жидкость, $t_{кип}$ = = 78,3 ºС, ρ = 0,794 г/см^3.

Обычный спирт-ректификат содержит 95,5 % C_2H_5OH и около 4,5 % воды. Эта смесь кипит при 78,15 ºС и перегоняется, не разделяясь на спирт и воду.

Абсолютный спирт (безводный) получают удаляя оставшуюся воду (4,5 %) химическим путем с помощью какого-либо вещества, например негашеной извести CaO. Концентрацию спирта иногда выражают в объемных процентах, называемых *градусами.*

Водка

Крепкий алкогольный напиток, смесь ректификованного спирта с водой. Выработка водки (хлебного вина) в России началась в конце XIV века. Водку делали из ржи, пшеницы и ячменя. Для приготовления водки смесь спирта с водой (сортировку) пропускают через активированный уголь, затем фильтруют. Выпускают водку с содержанием 40, 50 и 56 % объемных.

Добавляя в водку настои на травах, семенах, кореньях и пряностях, приготовляют различные *настойки*. Другие виды водки получают перегонкой перебродивших сладких жидкостей. Так, из виноградного сока делают виноградную водку, из вишневого – вишневую и т.д.

Ликеро-водочные изделия

Спиртные напитки, в состав которых входят ароматические и вкусовые вещества, этиловый спирт, сахар, кислоты, эфирные масла, иногда крахмальная патока. По содержанию спирта и сахара в ликеро-водочных изделиях различают ликеры, наливки, настойки.

Производство ликеро-водочных изделий включает: приготовление спиртовых соков и настоев, сахарного и паточного сиропов, колера, ароматных спиртов; купажирование (смешивание) компонентов с добавлением ректификованного спирта, умягченной воды, растворов кислот и солей; фильтрацию; выдерживание в дубовой таре (старение напитков); розлив.

Ликер

Ликер (от лат. *liquor* – жидкость) – крепкий спиртной напиток, содержащий до 35 % сахара, до 45 % объемных спирта.

В Западной Европе ликеры впервые появились в Голландии (Кюммель). В старину искусством составления рецептов ароматических ликеров в разных странах занимались монахи и аптекари, использовавшие лечебные травы, коренья, цветы, плоды растений и строго хранившие тайну их производства и рецептур. Особенно развивалось изготовление ликеров, издавна известных как высококачественные. Образцом старинных французских ликеров являются Бенедиктин и Шартрез (название первого произошло от наименования монашеского ордена бенедиктинцев, второго – от названия монастыря Гранд-Шартрез.

Различают ликеры крепкие, десертные, кремы. Для их приготовления используются высококачественные сорта винограда (позднего сбора) с содержанием сахара не ниже 24 – 26 %. При меньшем содержании сахара в ягодах добавляют концентрированное виноградное сусло.

Ликеры изготовляют также из спиртованных фруктов и ягод, из спиртованных настоев душистых трав, кореньев, семян, листьев, цветов, корок цитрусовых плодов, бобов (кофе, какао) и пряностей (ваниль, корица, гвоздика и др.), спиртовых растворов эфирных масел, ароматных спиртов, сахарного (а иногда и паточного) сиропа, ректификованного спирта высшей очистки, лимонной кислоты и умягченной воды.

Наливка

Сладкий фруктово-ягодный спиртной напиток. Содержит 18 – 20 % объемных спирта, 28 – 40 % сахара и 0,2 – 0,8 % кислоты. Вырабатывается из спиртованных соков и настоев, свежих фруктов и ягод, сахарного сиропа, спирта-ректификата, лимонной кислоты и умягченной воды.

В состав отдельных сортов наливок входят спиртованные настои сушеных фруктов и ягод (чернослив, вишня, курага, черная смородина), ароматические вещества (гвоздика, корица, ванилин и др.), а также карамельная патока.

Подкраска наливок производится черникой, колером и другими пищевыми красителями.

Настойка

Спиртной сладкий или горький напиток.

Сладкие настойки приготовляют из купажа (смеси) спиртовых настоев и фруктово-ягодных соков, сахарного сиропа, лимонной кислоты, ректификованного спирта и умягченной воды. Горькие настойки – из купажа спиртовых настоев различных трав, кореньев, семян, листьев, корок цитрусовых плодов и другого лекарственно-технологического сырья, ароматизированных спиртов, спиртовых растворов эфирных масел, ректификованного спирта и умягченной воды.

Выдержка купажа сладких настоек – двое суток, горьких – одни.

Ром

Ром (от англ. *rum*) – крепкий спиртной напиток, приготовляемый из ромового спирта, который получают сбраживанием и перегонкой сока или отходов (патоки) при производстве сахара из сахарного тростника.

Ромовый спирт разбавляют дистиллированной водой до крепости 45 % объемных, добавляют в раствор до 1 % сахара, подкрашивают полученную смесь (купаж) жженым сахаром и разливают в дубовые бочки, в которых выдерживают не менее 4 лет при температуре 18 – 23 °С и относительной влажности воздуха 70 – 80 %.

Ром вырабатывают во всех странах, где культивируют сахарный тростник. Производство рома началось в XVII веке в британских колониях Вест-Индии. Особой известностью пользуется ямайский ром, приготовленный на острове Ямайка (экспортируется с XVIII века), а также на дру-

гих островах Вест-Индийского архипелага (Куба, Гваделупа, Мартиника). На территории бывшего СССР ромовый спирт получали из сока сахарного тростника, выращиваемого в республиках Средней Азии.

Джин

Джин (англ. *qin*) – крепкий спиртной напиток, получаемый перегонкой ректификованного спирта с сушеной можжевеловой ягодой и добавлением в зависимости от марки джина различных пряностей (апельсиновая корка, ангеликовый корень и др.). Распространен в США, Великобритании (преимущественно в Шотландии) и Нидерландах. Во Владимире распространен в продаже джин «Капитанский».

Виски

Виски (от англ. *whisky* – буквально вода жизни) – крепкий (40 – 50 % объемных спирта) алкогольный напиток, распространен главным образом в Англии и США.

Виски получается путем перегонки сброженного сусла, приготовленного из зернового сырья. Зрелое виски купажируется – смешивается с дистиллированной водой и ректификованным спиртом, в отдельных случаях – с вином, экстрактом ароматических веществ и др.

Коньяк

Крепкий спиртной напиток, изготовляемый из коньячного спирта, получаемого перегонкой преимущественно белых сухих виноградных вин, с последующей выдержкой его в дубовых бочках или цистернах, загруженных дубовой клепкой.

В процессе выдержки коньячный спирт крепостью 65 – 70 % объемных спирта обогащается дубильными веществами и приобретает характерные для коньяка вкус и окраску. При этом под влиянием кислорода воздуха протекают главным образом окислительные процессы. Для снижения крепости коньячных спиртов при изготовлении коньяка применяется дистиллированная вода.

Большое развитие производство коньяка получило во Франции, в департаменте Шаранти (центр – г. Коньяк, откуда и название). В нашей стране в зависимости от сроков выдержки коньячных спиртов выпускаются коньяки *ординарные*, изготовленные из коньячных спиртов возраста

3 – 5 лет (возраст обозначают звездочками) и *марочные* – *КВ* (коньяк выдержанный) – от 6 до 7 лет, *КВВК* (коньяк выдержанный высшего качества) – от 8 до 10 лет, *КС* (коньяк старый) – с выдержкой более 10 лет.

Коньяки высокого качества изготовляют в Армении, Грузии, Азербайджане, Молдавии, на Украине, Северном Кавказе, в Италии, Испании, Греции и других странах, где их часто называют бренди.

Вино

Виноградное вино – напиток, получаемый в результате брожения виноградного сока (сусла) или мезги (дробленый виноград). Для виноградного вина используется виноград при технической зрелости или увяленный не более чем до 40 % сахаристости.

Химический состав виноградного вина очень сложен. Кроме воды и этилового спирта (530 – 950 г/л) оно содержит органические кислоты – в основном винную (0,4 – 5,6 г/л) и яблочную (до 8 г/л), в меньшем количестве лимонную, молочную, янтарную, уксусную, сахар (глюкозу, фруктозу – 30 – 300 г/л), дубильные, красящие, экстрактивные, минеральные вещества, ферменты, витамины (Р, B_1, B_2, РР, B_{12} и др.).

Виноградные вина обладают бактерицидными свойствами. В красных винах много витамина Р, который способствует укреплению стенок кровеносных сосудов и лучшему усвоению витамина С.

Виноградные вина делятся на сортовые, вырабатываемые из одного сорта винограда, и *купажные* – из смеси винограда различных сортов.

Купажные вина получают смешиванием вин из различных сортов винограда (купаж) или объединением винограда различных сортов еще до переработки (сепаж). Иногда для достижения естественного сепажа производят смешанные посадки сортов винограда. При выработке сортовых вин в купаже или сепаже может быть использовано не более 15 % винограда других сортов.

Различают вина «тихие», не содержащие углекислого газа и содержащие CO_2. По составу «тихие» вина делятся на *столовые* (сухие и полусладкие), *крепленые* (крепкие и десертные), *ароматизированные.*

Столовые вина – белые и красные – получают без добавления спирта. Они продукт полного сбраживания натурального виноградного сока.

Столовые сухие вина содержат от 9 до 14 % объемных спирта естественного брожения и не более 0,3 % сахара. *Столовые полусладкие* – соответственно спирта 9 – 12 % и от 3 до 8 % несброженного сахара.

Белые столовые вина – «Ркацители», «Рислинг», «Сильванер», «Кахетинское» и др. К*расные* – «Каберне», «Саперави» и др.

При производстве *крепленых* вин допускается прибавление спирт-ректификата. *Крепкие вина* содержат от 17 до 20 % объемных спирта, в том числе не менее 3 % спирта естественного брожения, от 1 до 14 % сахара.

При приготовлении крепких вин – «Портвейн», «Мадера», «Херес», «Марсала» и других должно быть сброжено не менее 5 % сахара, так как 1 % сахара дает 0,6 % объемных спирта.

Десертные вина содержат от 12 до 17 % объемных спирта, в том числе, не менее 1,2 % спирта естественного брожения, т.е. необходимо сбродить не менее 2 % сахара. По содержанию сахара десертные вина – «Кагор», «Малага», «Токай», «Пиногри», «Мускат», «Мускатель», сладкое белое, красное и розовое и другие подразделяются на *полусладкие* (от 5 до 12 % сахара и от 14 до 16 % объемных спирта), *сладкие* (от 14 до 20 % сахара и от 15 до 17 % объемных спирта) и ликерные (от 21 до 35 % сахара и от 12 до 17 % объемных спирта).

Ароматизированные вина – «Вермут» и другие приготовляют добавляя спирт-ректификат, сахарозу, а также настои различных растений. Содержание спирта в них от 16 до 18 % объемных, сахара – от 6 до 16 %.

Вина, содержащие углекислый газ, делятся на *насыщенные естественным путем* – брожением в герметичных сосудах под давлением (например, «Шампанское», натуральные полусладкие игристые вина) и *шипучие или газированные*, искусственно насыщенные углекислым газом путем сатурации.

По окраске различают вина *белые*, *розовые* и *красные*. По качеству – *ординарные*, *марочные* и *коллекционные.*

Ординарными называют вина, выпускаемые без выдержки – на первом году жизни.

Марочные – выдержанные высококачественные вина, вырабатываемые в отдельных винодельческих районах или микрорайонах по специальной технологии. Продолжительность выдержки марочных вин: *сухих столовых* – не менее 1,5 лет, считая с 1 января следующего за урожаем года (за исключением вин кахетинского типа, для которых срок выдержки не менее 1 года); *крепких и десертных* – не менее 2 лет (за исключением вин мускатных сортов винограда, выдерживаемых не менее 1,5 лет).

Коллекционные вина – марочные вина особо высокого качества, которые после окончания срока выдержки в бочках, бутах, резервуарах дополнительно выдерживаются не менее 2 лет в бутылках.

Вино, разлитое в бутылки, следует хранить в сухом прохладном помещении (от 8 до 16 °С), столовые и шампанские вина – обязательно в лежачем положении.

Каждое вино имеет свой *оптимальный срок жизни*: для белых столовых вин и шампанского – 3 – 5 лет; для красного столового – 5 – 10 лет; для десертных вин – 18 – 20 лет; для ликеров и крепких вин – 100 лет и более.

Шампанское

Игристое виноградное вино, насыщенное углекислым газом в результате вторичного брожения специально приготовленного и обработанного виноматериала в герметически закрытых бутылках либо резервуарах. Повышенное содержание CO_2 в шампанском обусловливает вспенивание вина и его игру при вскрытии бутылки.

Название «Шампанское» вино получило от провинции Шампань (Франция), где оно впервые было приготовлено в середине XVII века, а сам процесс насыщения вина углекислотой путем *вторичного брожения* назван *шампанизацией*.

Согласно французскому законодательству, «Шампанским» называют игристое вино, полученное в Шампани и только бутылочным методом. Игристые вина других винодельческих районов Франции носят название «*Mousscaux*».

В Германии выпускаются игристые вина под названием *Sekt*, в Италии – *Spumante*, в России – «Советское шампанское», «Игристое», «Донское», «Севастопольское», «Мускатное», «Цимлянское» и др.

Для изготовления игристых вин используют виноматериалы, полученные из специальных сортов винограда. Шампанизация вина проводится бутылочным способом, а также резервуарным – периодическим и непрерывным.

Бутылочный способ

Начальной операцией является приготовление тиражной смеси и розлив ее (тираж) в бутылки, которые затем тщательно укупориваются. В состав тиражной смеси входят скупажированный виноматериал, тиражный ликер, разводка чистой культуры дрожжей.

Бутылки укладывают в штабеля на брожение и выдержку. Через 3 – 4 недели внесенный в вино сахар сбраживается и в результате образования CO_2 в бутылках развивается давление до 5 атм. Выдержка шампанизированного вина в контакте с дрожжами (от момента тиража до сбрасывания осадка дрожжей из бутылки) продолжается 3 года. В этот период в результате прохождения сложных физико-химических и биохимических процессов идет формирование специфического вкуса и аромата шампанского, а также его игристых и пенистых свойств. К концу послетиражной выдержки бутылки загружают в специальные танки-пюпитры для осветления вина и переведения осадка на пробку (ремюаж). Сведенный на пробку осадок замораживают, вскрывают бутылку и удаляют осадок вместе с пробкой (дегорпеаж). После этого в бутылку вводят для создания кондиций по сахару экспедиционный ликер, в состав которого входят высококачественные виноматериалы, сахароза, коньячный спирт. Затем бутылка вновь укупоривается, проходит контрольную выдержку и далее поступает на отделку и в экспедицию.

Резервуарный способ

При периодическом способе шампанизация вин проводится в резервуарах большой вместимости (обычно 5 – 10 $м^3$) в течение примерно одного месяца. Затем вино охлаждается, фильтруется и разливается в бутылки.

При непрерывном способе, разработанном в СССР, все процессы от отработки виноматериала до получения готового продукта осуществляются в непрерывном потоке. При этом способе купаж виноматериалов, предназначенных для шампанизации, подвергается *биологической дезаэрации* в специальных аппаратах (ферментерах) при высокой концентрации дрожжей, пастеризации, дальнейшей шампанизации в батареях последовательно соединенных бродильных резервуаров (либо в одноемкостных многокамерных аппаратах) с введением дрожжей и резервуарного ликера, обогащению шампанизируемого вина биологически активными веществами в специальных аппаратах (биогенераторах), охлаждению (до температуры около –5 °С), фильтрации, дозированию экспедиционного ликера и розливу в бутылки. Непрерывный способ позволяет получать готовый продукт, не уступающий по своему качеству бутылочному шампанскому.

«Советское шампанское» содержит 10,5 – 12,5 % объемных спирта. По содержанию сахара различают шампанское *брют* (до 0,3 %), *самое сухое* (до 0,8 %), *сухое* (3 %), *полусухое* (5 %), *полусладкое* (8 %), *сладкое* (10 %).

Пиво

Слабоалкогольный ароматный пенистый напиток с хмелевой горечью. Изготовляют спиртовым брожением сусла из ячменного солода, хмеля и воды. Для отдельных сортов пива ячменный солод частично заменяют рисовой, кукурузной или ячменной мукой, а также сахаром.

В зависимости от сорта пиво содержит 4 – 10 % легкоусвояемых питательных веществ, главным образом углеводов, небольшое количество аминокислот, других продуктов расщепления белка и минеральные вещества. Кроме этого в пиве содержатся 1,8 – 6 % алкоголя, 0,3 – 0,4 % углекислого газа, горькие и дубильные вещества хмеля, органические кислоты.

Производство пива состоит из следующих стадий:

1. Производство солода из ячменя;
2. Получение пивного сусла;
3. Сбраживание сусла пивными дрожжами;
4. Дображивание (созревание);
5. Фильтрация и розлив.

Производство солода включает: очистку и сортировку ячменя, замачивание его, проращивание (солодоращение), сушку зеленого солода и очистку его отростков, отлеживание солода. Готовый сухой солод обладает сладковатым вкусом и характерным ароматом.

Для получения пивного сусла солод полируют, дробят, затирают (смешивают) с водой. В полученном заторе при определенных температурах протекают ферментативные процессы, важнейший из которых – осахаривание содержащегося в солоде крахмала. По окончании осахаривания затор фильтруют, и прозрачное сусло кипятят с хмелем, в результате чего сусло осветляется и ароматизируется. В дальнейшем из сусла удаляется хмель, и оно охлаждается в отстойных чанах и закрытых пластинных теплообменниках.

Сбраживают сусло специальными ра́сами пивных дрожжей с образованием спирта и углекислого газа в бродильных аппаратах при температуре 5 – 9 °С в течение 7 – 8 суток (в зависимости от сорта пива). После сбраживания молодое, или зеленое, пиво поступает на дображивание в за-

крытые цилиндрические сосуды (лагерные танки), где при температуре 0 – 2 °С в пиве накапливается углекислый газ, оно осветляется, приобретает полноту вкуса. Продолжительность дображивания 21 – 90 суток. Применяют также непрерывные и ускоренные способы производства пива с сокращенными сроками брожения и дображивания. После дображивания пиво отфильтровывают от дрожжей и разливают.

Различают светлое и темное пива. Светлое пиво обладает тонкой, хорошо выраженной хмелевой горечью и ароматом. Темное пиво имеет умеренную хмелевую горечь и обладает солодовым вкусом. Для приготовления светлых сортов пива используется светлый солод, а для темного – специально изготавливаемый темный или карамельный солод.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность биохимического метода получения спирта?
2. Что собой представляют сивушные масла?
3. В чем отличие таких понятий, как «ликер», «наливка», «настойка», «ром», «джин», «виски»?
4. В чем сущность технологии изготовления коньяка?
5. Как классифицируются вино? Привести примеры каждого из сортов вин.
6. В чем особенность технологии получения шампанских вин?
7. В чем различия бутылочного и резервуарного способов получения шампанских вин?
8. Описать технологию получения пива.

Глава 7. **ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА**

Взрывчатыми веществами (ВВ) называются химические соединения или смеси, склонные под влиянием внешнего воздействия к чрезвычайно быстрому химическому превращению, сопровождающемуся выделением большого количества теплоты и высоконагретых газов. Сжатые газы при расширении способны совершать работу перемещения или разрушения окружающей среды. В отличие от горения обычных топлив, реакция взрывного превращения ВВ протекает без участия кислорода воздуха.

Взрывчатые вещества являются концентрированными источниками энергии и поэтому широко применяются в различных отраслях техники. Прежде всего ВВ имеют военное значение. Помимо обычного применения в таких боеприпасах, как артиллерийские снаряды, бомбы, торпеды, мины и боевые части ракет ВВ используются также для приготовления твердого ракетного топлива, возбуждения взрыва атомных бомб, оборонительных заграждений территории, при строительстве, на гидромелиоративных работах, в сельском хозяйстве и в других отраслях народного хозяйства. Например, ВВ применяются при резке, штамповке, сварке, упрочнении металлов взрывом и т.д.

Химическая реакция распространяется по заряду ВВ с помощью процессов тепло- и массопереноса (горение) либо ударной волны (детонация). Фугасность, или работоспособность ВВ обычно выражают в относительных единицах. В качестве стандартного ВВ используют тротил (тротиловый эквивалент).

Тротиловый эквивалент (ТЭ) – характеристика взрывчатого действия ядерного оружия. Тротиловый эквивалент равен массе тротилового заряда, энергия взрыва которого равна энергии взрыва ядерного боеприпаса. Ядерные боеприпасы имеют ТЭ от нескольких тысяч до десятков миллионов тонн.

Взрыв – процесс освобождения большого количества энергии в ограниченном объеме за короткий промежуток времени. В результате взрыва вещество, заполняющее объем, превращается в сильно нагретый газ с очень высоким давлением. При взрыве в окружающей среде образуется и распространяется ударная волна.

Детонация – химическое превращение ВВ, сопровождающееся выделением энергии и распространяющееся по веществу в виде волны от одного слоя к другому со сверхзвуковой скоростью. Детонация – особый вид

распространения пламени. Благодаря большой скорости (в твердых и жидких ВВ до 9000 м/с) развивается высокое давление (несколько десятков гигапаскалей). При расширении сжатых продуктов детонации происходит взрыв.

Детонатор – средство, своим начальным импульсом возбуждающее взрывчатое превращение – детонацию ВВ.

В качестве первичного ВВ в детонаторах применяется $Pb(N_3)_2$ – азид свинца, гремучая ртуть – $Hq(CNO)_2$.

Взрывчатые вещества по применению можно разделить на 4 группы:

1. Инициирующие ВВ;
2. Бризантные ВВ;
3. Метательные ВВ или пороха;
4. Пиротехнические составы.

Инициирующие взрывчатые вещества – первичные ВВ (гремучая ртуть, азид свинца и др.) – очень чувствительны к удару, трению и способны вызывать детонацию во вторичных или бризантных ВВ.

Пиротехнические составы – осветительные составы, используются в осветительных ракетах, авиабомбах и т.д. В осветительные составы входит горючее (порошок магния или алюминия, а также их сплавы и смеси), окислитель (нитраты натрия или бария) и некоторые органические вещества (смола, парафин, стеарин и др.).

Бризантные ВВ

Бризантность (от фр. *brisant* – дробящий) – способность ВВ производить при взрыве местное дробление среды, соприкасающейся с зарядом, проявляется на расстоянии, не превышающем 2 – 2,5 радиуса заряда; возрастает с увеличением плотности ВВ и скорости детонации.

По составу бризантные ВВ разделяются на две большие группы: *индивидуальные вещества* и *взрывчатые смеси.*

Первую группу составляют преимущественно органические вещества, содержащие одну или несколько групп NO_2. Различают:

а) С-нитросоединения $C – NO_2$;

б) N-нитросоединения (нитрамины) $N – NO_2$;

в) О-нитросоединения (нитраты спиртов) $O – NO_2$.

Среди С-нитросоединений наибольшее значение имеют ароматические полинитропроизводные. Немного им уступают алифатические нитросоединения.

Ароматические нитроамины (например тетрил) в настоящее время вытесняются гетероциклическими (гексоген, октоген), а в перспективе и алифатическими (бистринитроэтилкарбамид, бистринитроэтилнитрамин) аминами.

Среди эфиров азотной кислоты (нитратов спиртов) помимо давно известных нитроглицерина и нитрата целлюлозы, применяемых в настоящее время преимущественно лишь в качестве компонентов пороха, большое значение приобретает ТЭН и ряд новых ВВ.

Взрывчатые свойства индивидуальных соединений обусловлены наличием в их молекулах вышеуказанных групп в определенном соотношении с числом атомов углерода и водорода, входящих в молекулу. Это соотношение должно обеспечивать необходимый для проявления взрывчатых свойств кислородный баланс.

Вторую группу составляют взрывчатые смеси, содержащие и не содержащие ВВ. Смеси, как правило, составляют по принципу получения нулевого или близкого к нему кислородного баланса.

К важнейшим классам взрывчатых смесей, содержащих взрывчатые компоненты, относятся:

а) аммониты или аммиачноселитровые ВВ, состоящие из смеси аммиачной селитры с нитросоединениями;

б) сплавы и смеси нитросоединений;

в) нитроглицериновые ВВ (динамиты);

г) хлоратные и перхлоратные ВВ – смеси солей хлорноватой или хлорной кислоты с нитросоединениями и др.

В состав смесей, состоящих из невзрывчатых компонентов, входят горючие вещества и соединения, содержащие значительное количество кислорода или другого окислителя. Реакция взрыва в этом случае заключается в окислении элементов, входящих в горючие вещества. Взрывчатые смеси из невзрывчатых компонентов могут быть разбиты на следующие классы:

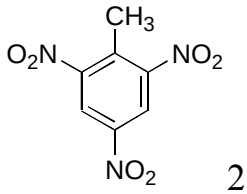
а) дымные пороха – смеси селитры, серы и угля;

б) оксиликвиты – смеси жидкого кислорода с горючими веществами;

в) смеси твердого окислителя с горючими веществами (аммиачная селитра с дизельным топливом – состав, в настоящее время очень широко применяемый в промышленных целях).

Характеристика отдельных ВВ

Тринитротолуол (тол, тротил, ТНТ).



2, 4, 6 – тринитротолуол (α-тринитротолуол)

Тринитротолуол получают постепенным нитрованием толуола азотной кислотой или серно-азотной кислотной смесью:

I. $CH_3C_6H_5 + HNO_3 \rightarrow CH_3C_6H_4NO_2 + H_2O$;

II. $CH_3C_6H_4NO_2 + HNO_3 \rightarrow CH_3C_6H_3(NO_2)_2 + H_2O$;

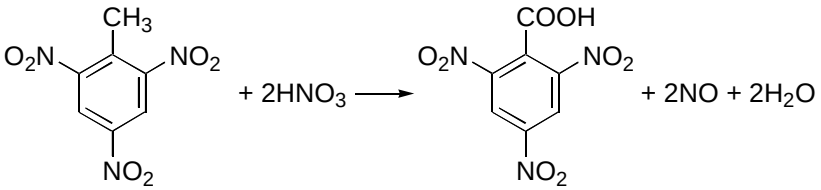
III. $CH_3C_6H_3(NO_2)_2 + HNO_3 \rightarrow CH_3C_6H_2(NO_2)_3 + H_2O$.

Химические свойства α-тринитротолуола

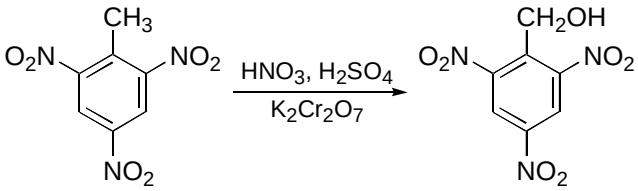
1. Обладает низкой реакционной способностью. Будучи веществом нейтральным, не реагирует с металлом корпусов боеприпасов, а малая реакционная способность позволяет применять его в смесях и сплавах с другими веществами, например с аммиачной селитрой.

2. Концентрированная серная кислота, растворяя тротил, при обычной температуре не взаимодействует с ним. При высокой температуре (160 ºС) происходит окисление тротила.

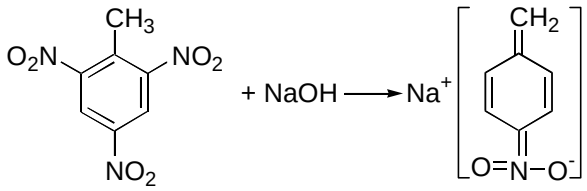
3. Концентрированная азотная кислота не только растворяет α-тринитротолуол, но уже при 110ºС медленно окисляет его в тринитробензойную кислоту.



4. При использовании смеси HNO_3 и H_2SO_4 вместе с $K_2Cr_2O_7$ метильная группа окисляется до гидроксигруппы.



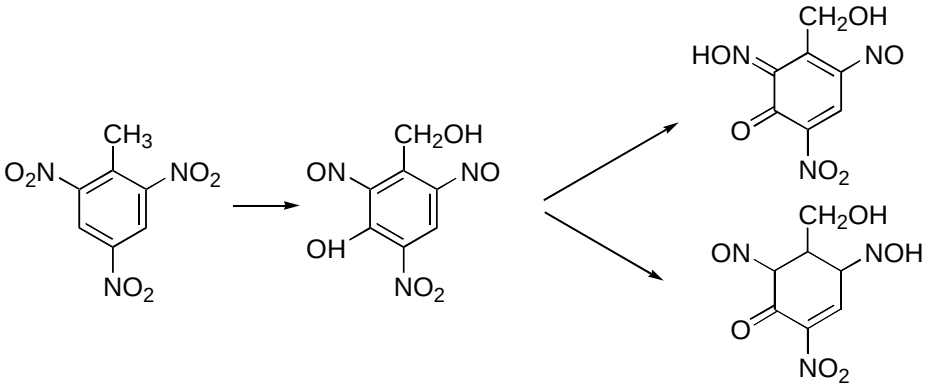
5. α-тринитротолуол взаимодействует с водными и спиртовыми растворами щелочей, образуя металлические производные темно-коричневого цвета, ошибочно называемые тротилатами (под таким термином должны подразумеваться соли тротила и основания, однако металлические производные тротила имеют иное строение). Механизм реакций между водными растворами щелочей и нитросоединениями еще недостаточно ясен. Установлено, что это ряд реакций, которые быстро следуют одна за другой. Одновременно или последовательно могут протекать реакции образования аддитивных соединений, продуктов замещения и продуктов конденсации. Для α-тринитротолуола характерно два типа взаимодействия: образование тринитробензил-аниона и образование комплекса Майзенгеймера, имеющего хиноидное строение. При этом к молекуле α-тринитротолуола в безводной среде может присоединяться до трех молекул алкоголята калия.



Комплекс Майзенгеймера

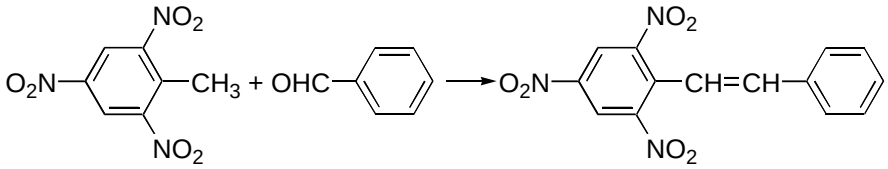
На реакции взаимодействия тротилов со щелочами основаны колориметрические качественные и количественные способы определения α-тринитротолуола и его несимметричных изомеров.

Солнечный свет действует на нитротолуол, вызывая потемнение и изменение свойств. Это связано с фотоизомеризацией, приводящей к образованию хиноксимов и нитрозофенолов в результате перемещения кислорода нитрогрупп:

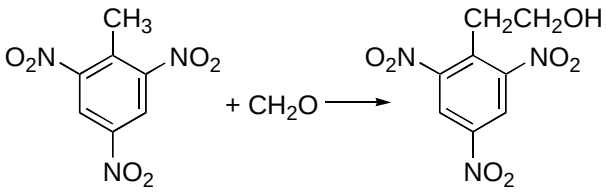


Метильная группа в α-тринитротолуолах благодаря присутствию нитрогрупп имеет первичный водородный атом. Поэтому тротил в спиртовой

среде реагирует с бензальдегидом, образуя тринитропроизводные стильбена.



С формальдегидом образует тринитрофенилэтиловый спирт:



α-тринитротолуол ядовит. Он оказывает вредное действие на кожу, пищеварительный тракт, кроветворные органы.

Взрывчатые свойства

Является превосходным взрывчатым веществом: отличается физической и химической стойкостью, легко прессуется, дает отливки высокого качества.

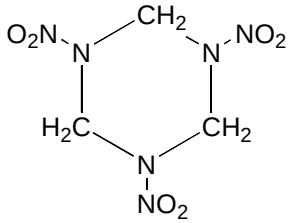
Тринитротолуол растворяется в бензоле, ацетоне, концентрированной HNO_3, плохо растворим в воде (всего 0,013 %), его $t_{всп}$ = 290 ºС. Наиболее важное бризантное ВВ для снаряжения боеприпасов (в чистом виде и в смеси с гексогеном, тетранитропентаэритритом, октогеном) и для взрывных работ (в смеси с NH_4NO_3, Al).

Чувствительность к удару невысокая (груз массой 10 кг, h = 25 см) – 4 – 8 %; скорость детонации высокая – 7000 м/с, объем газообразных продуктов – 730 л/кг; теплота взрыва – (– 4228 кДж/кг). Восприимчивость к детонации хорошая, предельный инициирующий заряд гремучей ртути $Hq(CNO)_2$ для прессованного тротила всего 0,38 г.

Гексоген

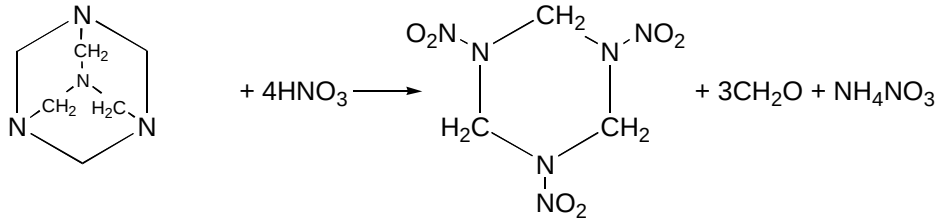
Бризантное ВВ, более мощное и чувствительное к внешним воздействиям, чем тротил.

1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан, циклотриметилентринитрамин, циклонит, RDX. Является одним из наиболее мощных ВВ, введенных на вооружение во Второй мировой войне всеми воевавшими странами.



Сейчас гексоген, а также взрывчатые смеси и ракетные топлива на его основе широко применяются для снаряжения боеприпасов во многих странах. Причина этого – высокая бризантность и стойкость гексогена, сравнительно простая технология производства и практически неограниченная сырьевая база.

Гексоген может быть получен нитролизом уротропина $C_6H_{12}N_4$ концентрированной азотной кислотой:



Гексоген представляет собой кристаллическое вещество белого цвета без запаха и вкуса, является сильным ядом. Плотность его составляет 1,816 г/см^3, $t_{пл}$ = 204,5 – 205 ºС. Плохо растворяется в воде, диэтиловом эфире, этиловом спирте, хлороформе и слабой HNO_3. Хорошо растворяется в ацетоне, ацетонитриле, метилацетате, диметилформамине и концентрированной HNO_3. С некоторыми органическими соединениями гексоген образует комплексы.

Концентрированная H_2SO_4 разлагает гексоген по уравнению:

$$(CH_2NNO_2)_3 + 2nH^+ \rightarrow 3CH_2O + (3\text{-}n)N_2O + NO_2^+ + NH_4^+.$$

При кипячении с разбавленной H_2SO_4 гексоген гидролизуется:

$$(CH_2NNO_2)_3 + 6H_2O \rightarrow 3\ HNO_3 + 3NH_3 + 3CH_2O.$$

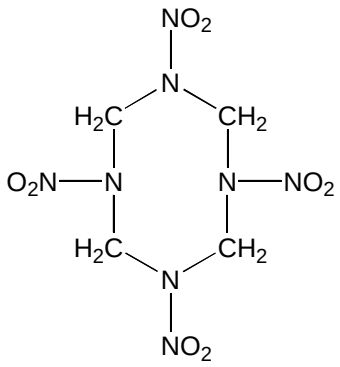
При обработке гексогена раствором щелочи в водном растворе ацетона идет гидролиз. Полное разложение гексогена 4 % раствором NaOH при 60 ºС происходит за 5 часов.

Гексоген обладает высокой стойкостью, может месяцами храниться при 50ºС без разложения. К действию солнечного света стоек. При нагревании до 203 ºС начинает разлагаться с заметной скоростью.

Чувствительность к удару у гексогена выше, чем у тротила (груз 10 кг, h = 25 см) – 80 %; скорость детонации составляет 8380 м/с; объем газообразных продуктов 908 л/кг; теплота взрыва – (–5440 КДж/кг).

Октоген

Циклотетраметилентетранитрамин, HMX, – высокоплавкое белое кристаллическое вещество, существующее в четырех кристаллических модификациях.

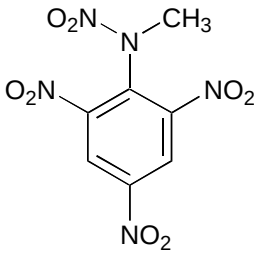


Как самостоятельное ВВ применяется недавно. Октоген обладает всеми достоинствами гексогена, отличается от него более высокой термостойкостью (до 200 ºС), большей плотностью и соответственно лучшими взрывчатыми характеристиками. Термостойкость позволяет использовать октоген в зарядах, подверженных воздействию высоких температур, например, в снарядах скорострельных автоматических пушек, в боеприпасах для сверхзвуковой авиации. Второе преимущество дает возможность существенно повысить плотность и эффективность применяемых взрывчатых материалов. Так, замена гексогена на октоген во взрывчатых смесях приводит к увеличению их скорости детонации, бризантности и мощности. Применяют октоген как в виде самостоятельных зарядов, так и в смеси с тротилом *(октолы)*; используют его также в качестве окислителя в твердых ракетных топливах и артиллерийских порохах. Скорость детонации октогена – 9124 м/с; объем газообразных продуктов взрыва – 782 л/кг; теплота взрыва – (–5526 кДж/кг).

Примечание: теоретически из 1 моля уротропина можно получить 1,5 моля октогена:

$$2C_6H_{12}N_4 + 8HNO_3 + 4NH_4NO_3 + 12(CH_3CO)_2O \rightarrow 3(CH_2NNO_2)_4 + \\ + 24CH_3COOH$$

Тетрил



Вследствие большой чувствительности к механическим воздействиям тетрил непригоден для снаряжения снарядов, но благодаря высокой восприимчивости к детонации его еще с 1906 г. стали применять в детонаторах и капсюлях-детонаторах. В настоящее время тетрил имеет второстепенное значение, производство и потребление его сокращают за счет расширения производства и потребления более мощных ВВ – гексогена и ТЭНа.

Динамиты

Смесевые бризантные ВВ, содержащие нитроглицерин, смешанный с порошкообразным наполнителем: инертным, например, кизельгуром и тальком (гурдинамиты), или активным, например, с древесной мукой, NH_4NO_3, $NaNO_3$, тринитротолуолом (смешанные динамиты). Для придания физической стабильности нитроглицерин может быть желатинирован небольшими количествами коллоксилина (желатиндинамиты). Динамиты – мощные ВВ; склонные к старению и экссудации, опасны в обращении. Используются при взрывании крепких горных пород. Постепенно вытесняются водонаполненными ВВ и аммонитами повышенной мощности.

Аммоналы

Аммоналы – аммиачно-селитровые взрывчатые смеси, содержащие дисперсный алюминий, который повышает теплоту взрыва. Простейшие из аммоналов – смесь селитры с алюминием – имеют предельную теплоту взрыва примерно 9,2 МДж/кг (2300 ккал/кг), т.е. в 1,5 раза больше, чем нитроглицерин. Для повышения детонационной способности в аммоналы

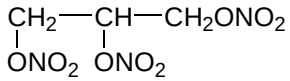
вводят тротил. Аммонал, например с 4,5 % алюминия, применяют при взрывных работах в горной и других отраслях промышленности, когда требуется сконцентрировать в небольшом объеме значительную энергию (например при взрывании крепких горных пород).

Аммоналы – бризантные ВВ, состоящие из NH_4NO_3, тринитротолуола и порошкообразного алюминия. Применяются для взрывания во влажных и обводненных скважинах в породах повышенной крепости.

Аммониты

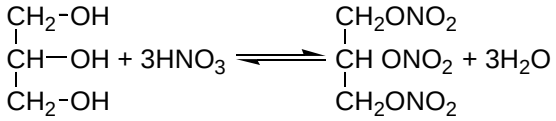
Порошкообразные взрывчатые смеси на основе аммиачной селитры и нитросоединений (тротил, гексоген и т.д.), иногда с добавкой нитроэфиров. Выпускаются порошком, россыпью, в патронах, в шашках. Аммониты делятся на *водоустойчивые* и *водонеустойчивые*; по назначению бывают *обычные* (применяются в неопасных условиях), *предохранительные* (для угольных шахт, опасных по газу и пыли), *серные* (для серных шахт), *нефтяные* (для озокеритовых шахт).

Нитроглицерин



Мощное бризантное ВВ (чувствителен к механическим воздействиям; входит в состав динамитов и баллиститных порохов); сосудорасширяющее средство.

Нитроглицерин обычно получают путем обработки глицерина серно-азотной кислотной смесью:



Впервые был получен Собреро в 1846 г. Шведский инженер Альфред Нобель в 1864 г. организовал в Швеции производство нитроглицерина, который стали применять в горнодобывающей промышленности. В 1888 г. он разработал порох из нитроглицерина и коллоксилина, названный подобно пироксилиновому пороху бездымным. Бездымный порох на основе нитроглицерина обладает высокими баллистическими свойствами и в настоящее время большая часть нитроглицерина идет на его производство.

В последние годы нитроглицерин стали широко использовать и для мирных целей в составе *пластичных ВВ* (*динамекс* и др.). В 1969 г. в Швеции пущен завод пластичных ВВ на основе нитроглицерина.

Нитроглицерин в чистом виде – маслянистая бесцветная и прозрачная жидкость. Затвердевая, он может образовывать 2 формы: лабильную и стабильную с различными температурами плавления. У лабильной температура затвердевания 2,1 ºС, $t_{пл}$ = 2,8 ºС; у стабильной – соответственно 13,2 и 13,5 ºС.

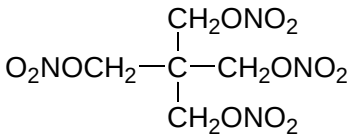
Нитроглицерин хорошо растворяется в воде. При температуре выше 80 ºС начинается гидролиз. Кислоты растворяют нитроглицерин, одновременно разлагая его. Нитроглицерин отличается высокой растворимостью в большинстве органических растворителей. Он сам является хорошим растворителем; в нем хорошо растворяются нитротолуолы и нитраты целлюлозы. Хорошо смешивается со многими эфирами азотной кислоты.

Нитроглицерин имеет положительный кислородный баланс (+3,5 %) и является одним из наиболее мощных ВВ, очень чувствителен к механическим воздействиям. В этом отношении приближается к инициирующим ВВ, перевозить его опасно.

Скорость детонации жидкого нитроглицерина – 1100 – 2000 м/с; объем газообразных продуктов взрыва – 716 л/кг; теплота взрыва – (– 6163 кДж/кг).

ТЭН – пентаэритриттетранитрат (пентрит)

Является азотнокислым эфиром многоатомного спирта пентаэритрита:



ТЭН – одно из мощных бризантных ВВ, для производства которого имеется практически неограниченная сырьевая база. Получают пентрит действием концентрированной HNO_3 на пентаэритрит:

$$C(CH_2OH)_4 + 4HNO_3 = C(CH_2ONO_2)_4 + 4H_2O.$$

ТЭН – белое кристаллическое вещество с температурой плавления 141,3 ºС, ρ = 1,77 г/см^3, негигроскопичен, слабо растворим в воде (при 19 ºС только 0,01 %). Лучшим растворителем является ацетон. Продолжительное действие воды при 100 – 125 ºС (под давлением) приводит к гид-

ролизу – отщеплению HNO_3. Растворы щелочей и разбавленные кислоты гидролизуют ТЭН легче, чем вода. Концентрированные кислоты вызывают переэтерофикацию.

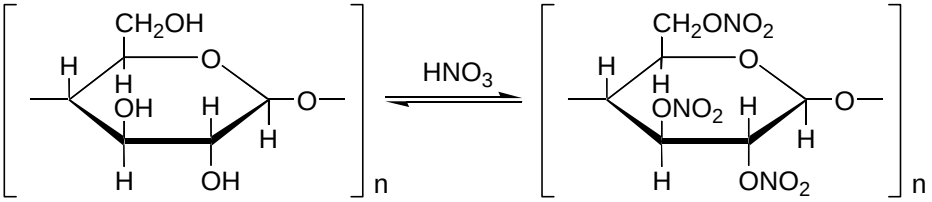
Воспламеняется ТЭН с трудом, зажженный в небольшом количестве сгорает спокойно. Обладает высокой чувствительностью к удару, происходит детонация. Скорость детонации – 8300 м/с; объем газообразных продуктов взрыва – 790 л/кг; теплота взрыва – (–5756 кДж/кг). Применяется в качестве вторичного заряда в капсюлях-детонаторах для производства детонирующего шнура и взрывчатых пенопластов. С целью снижения чувствительности ТЭН используют в сплавах с различными нитропроизводными. В медицине используют как сосудорасширяющее средство более длительного действия, чем нитроглицерин.

Пороха

Порохами называют метательные ВВ – твердые смеси органических и (или) неорганических соединений, способные устойчиво (без перехода во взрыв или детонацию) гореть в широком интервале внешних давлений (0,1 – 100 МПа). Пороха – источники энергии для сообщения снарядам, ракетам и т.д. необходимой скорости полета к цели.

Нитраты целлюлозы (нитроклетчатка, пироксилин) получают при действии HNO_3 на клетчатку.

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]n + 3n\ HNO_3 = [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]n + 3nH_2O.$$



При полном замещении всех гидроксогрупп в целлюлозе получается трехзамещенный азотнокислый эфир, содержащий 14,1 % азота, при замещении двух групп OH – нитрат целлюлозы с содержанием 11,13 % азота, при одной – 6,77 % азота.

Различают следующие важнейшие марки нитрата целлюлозы:

1. *Коллоксилин № 2*, содержащий 11,5 – 12 % азота и применяемый для изготовления лаков, целлулоида, пленок, нитроглицериновых порохов и т.д.

2. *Пироксилин № 2,* содержащий 12,05 – 12,4 % азота и применяемый в смеси с пироксилином № 1 для изготовления пироксилиновых порохов.

3. *Пироколлодий,* содержащий 12,6 % азота (впервые получен Д.И. Менделеевым) и применяемый для изготовления пироксилиновых порохов.

4. *Пироксилин № 1,* содержащий 13 – 13,5 % азота и применяемый в смеси с пироксилином № 2 для изготовления пироксилиновых порохов.

Пироксилиновыми порохами называются пороха, изготовляемые из нитратов целлюлозы с применением летучих растворителей (смеси этилового спирта и диэтилового эфира).

Нитрат целлюлозы получают действием на целлюлозу азотной кислоты концентрации выше 77 %. Обычно обрабатывают целлюлозу серно-азотными кислотными смесями. Изменяя состав кислотной смеси в зависимости от вида целлюлозы, можно получить различные виды нитратов целлюлозы. Процесс проводят в специальных нитраторах. В нитратор заливают кислотную смесь, затем загружают целлюлозу. Процесс продолжается 30 – 45 мин при постоянном перемешивании, затем нитроцеллюлозу выгружают, центрифугируют и отжимают.

Нитраты крахмала

Нитрат крахмала применяется в США и ряде других стран для производства пороха, а также в качестве ВВ. Нитрат крахмала содержит от 13 до 13,5 % азота. Он более гигроскопичен, чем нитрат целлюлозы, в воде практически нерастворим, хорошо растворяется в ацетоне.

По взрывчатым характеристикам нитрат крахмала подобен нитрату целлюлозы. Его скорость детонации 6200 м/с. Этерификация крахмала проходит легче, чем этерификация целлюлозы. Нитрование крахмала смесью различных составов:

а) 20 % HNO_3 и 80 % H_3PO_4;

б) 38 % HNO_3 и 62 % H_2SO_4;

в) 50 % HNO_3 и 50 % H_2SO_4

дает нитраты крахмала с различным содержанием азота.

Для создания режима устойчивого горения с регламентируемой скоростью тепло- и газовыделения пороха формируют в виде монолитных плотных зарядов с высокой механической прочностью, не допускающей их разрушения в момент выстрела в стволе орудия или при горении в ракетном двигателе.

В зависимости от химического состава обычно различают *нитроцеллюлозные* и *смесевые* пороха. Основа всех нитроцеллюлозных (бездымных) порохов – нитраты целлюлозы, пластифицированные различными растворителями. В зависимости от вида нитрата целлюлозы и летучести растворителя различают *пироксилиновые пороха, баллиститы и кордиты.*

Пироксилиновые пороха содержат пироксилин (12,2 – 13,5 % азота), следы летучего растворителя – пластификатора (чаще всего смеси этанола с диэтиловым эфиром), небольшие количества стабилизатора химической стойкости пороха (например дифениламин) и флегматизатора (например камфара), другие добавки. Применяют их только в ствольных системах.

Баллиститы и кордиты – бездымные пороха для ствольных систем и твердые ракетные топлива.

Смесовые пороха – гетерогенные композиции, состоящие, как правило, из кристаллического окислителя (обычно NH_4ClO_4 70 – 80 % по массе) и горючего полимерного связующего (обычно синтетические каучуки и смолы, 10 – 20 %).

Кроме того, смесовые пороха могут содержать пластификаторы, порошкообразный Al (10 – 20 %), катализаторы горения, отверждающие добавки и др. Их применяют в качестве смесовых твердых ракетных топлив.

К смесовым порохам относятся также дымные (черные) пороха. Окислителем в таких порохах служит KNO_3 (70 – 80 % по массе), горючим – уголь (10 – 20 %), связующим – сера (8 – 10 %). Они легко воспламеняются под действием искры или пламени.

Вопросы для самоконтроля

1. На какие группы делятся взрывчатые вещества?
2. Какие вещества называют бризантными взрывчатыми веществами?
3. Какие параметры характеризуют взрывчатые вещества?
4. Каков механизм процесса взрыва нитросоединений?
5. Дать характеристику отдельных ВВ.
6. Что такое динамиты, аммоналы, аммониты?
7. Дать характеристику коллоксилиновых и пироксилиновых порохов.
8. Что такое тротиловый эквивалент?
9. Охарактеризовать химические свойства тринитротолуола.

Глава 8. **ХИМИЯ ПЕСТИЦИДОВ**

Сельскохозяйственная химия – обширная область химических соединений, применяемых в сельском хозяйстве. К ней, в частности, относятся минеральные удобрения, препараты с микроэлементами и пестициды.

В данной главе речь пойдет только о пестицидах как наиболее специфических, наиболее химически и биологически активных препаратах с неоднозначным действием на объект применения. В самом названии «пестициды» выражена их химическая сущность. Пестициды (от лат. *pestis* – зараза и *caedo* – убиваю) – химические средства, используемые для борьбы с вредоносными и нежелательными микроорганизмами, растениями и животными, для борьбы со всевозможными вредителями.

В соответствии со своими функциями пестициды делятся на ряд категорий:

а) *инсектициды* – средства борьбы с насекомыми;

б) *гербициды* – вещества, используемые для борьбы против сорняков;

в) *фунгициды* – для уничтожения грибков и плесени;

г) *акарициды* – для борьбы с клещами;

д) *бактерициды* – для подавления бактерий;

е) *зооциды* – для борьбы и уничтожения вредителей из числа позвоночных.

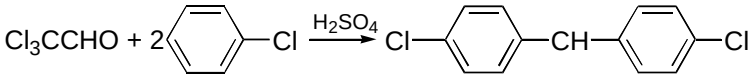
К пестицидам относятся также *репелленты* и *антифиданты* – вещества, предназначенные для отпугивания вредных организмов; *регуляторы роста растений* – вещества, влияющие на процессы роста и развития растений; *дефолианты* – препараты для удаления листьев; *десиканты* – для подсушивания растений.

Инсектициды

Классическим и старейшим инсектицидом является ДДТ (дуст) – дихлородифенилтрихлорометилметан (2,2-бис-(4-хлорофенил)-1,1,1-трихлорэтан). В свое время он был весьма эффективен и очень устойчив к разложению в природных условиях, мог находиться в почве и воде в течение многих месяцев и даже лет без существенных изменений. В этом заключался его основной недостаток, потому что он постепенно накапливался в растительных и животных организмах, затем, попадая в организм человека, вызывал нежелательные воздействия. Поэтому его применение было запрещено,

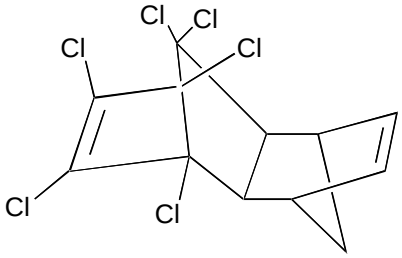
хотя как инсектицид ДДТ исключительно эффективен и очень прост в получении.

Его получают из хлораля (трихлорацетальдегида Cl_3CCHO) и хлорбензола C_6H_5Cl:

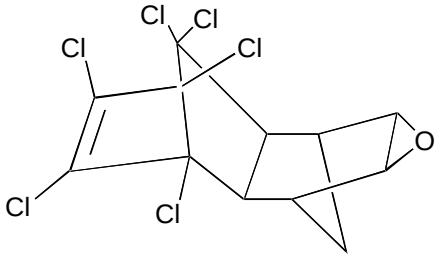


Очень эффективными инсектицидами являются хлоросодержащие углеводороды более сложной структуры:

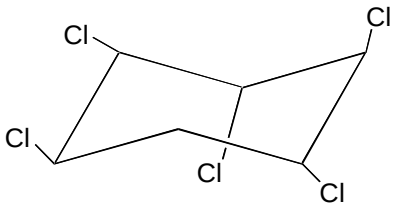
альдрин



дельдрин

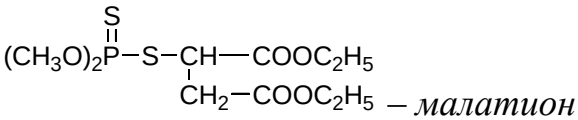


линдан

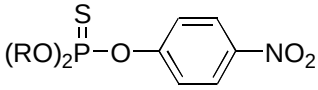


Линдан является стереоизомером гексахлороциклогексана. Синтез этих препаратов достаточно сложен.

Другой группой инсектицидов являются органические фосфаты – производные фосфорной кислоты. Среди них первостепенное значение имеют *малатионы* и *паратионы*.



– *малатион*



R = CH_3 – метилпаратион

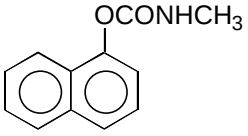
R = C_2H_5 – этилпаратион

В природных условиях фосфоросодержащие инсектициды менее устойчивы, чем хлоросодержащие. Они с течением времени гидролизуются и

окисляются. Их действие на насекомых заключается в блокировании фермента холинэстеразы. Следует помнить, что они токсичны для человека.

Природным инсектицидом является, например пиретрин, содержащийся в цветах хризантем. Он представляет собой сложное производное циклопропанкарбоновой кислоты.

К третьей группе инсектицидов относят *карбаматы*. Важным представителем этой группы является *карбарил*:

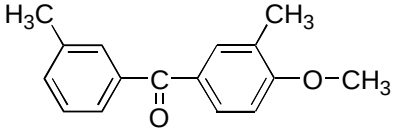


Гербициды

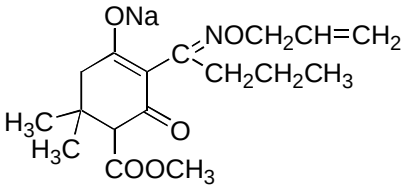
Гербициды (от лат. *herba* – трава и *caedo* – убиваю) – вещества, уничтожающие нежелательные растения.

Существуют гербициды избирательного и сплошного действия. Первые уничтожают только некоторые растения, а вторые – всякую растительность. Этим действием на растительность обладает огромное число соединений, относящихся к разным классам органических веществ. Среди них:

а) *кетоты:*

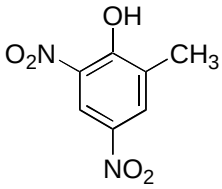


Каяфенон – используется для обработки риса.

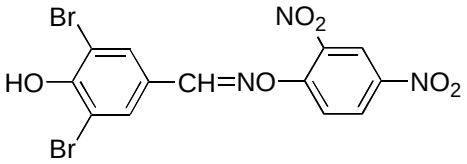


Кусагард – применяется для обработки сахарной свеклы, сои и др.

б) *нитро- и галогенофенолы:*

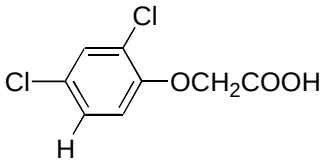


ДНОК (4,6-динитро-о-крезол) – применяется для послевсходовой обработки многолетних злаковых трав.



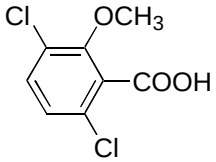
Фанерон (бромфеноксим) – используется для обработки зерновых культур.

в) *арилоксиалканкарбоновые кислоты:*



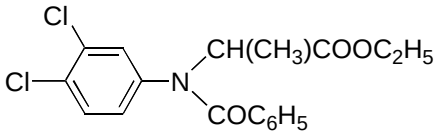
2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота – используется для уничтожения двудольных сорняков в посевах зерновых культур.

г) *ароматические и гетероциклические кислоты:*



Дикамба (банвел Д) – применяется для борьбы с многолетними сорняками.

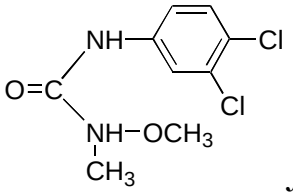
д) *производные аминокислот:*



Бензоилпроп-этил – применяется для борьбы с овсюгом в посевах злаков.

К гербицидам относятся также представители других классов органических соединений, например, *триазин* или *ланурон*. Последний является производным мочевины.

1-3-5-триазин



Ланурон

Многие соединения являются селективными гербицидами. Они уничтожают сорняки и не действуют на культурные растения. Такая селективность определяется прежде всего временем и способом их применения.

Считается, что применение гербицидов значительно повышает урожайность сельскохозяйственных культур, поэтому является важным фактором обеспечения населения продуктами питания.

Дефолианты

С гербицидным действием связано и дефолиантное действие, приводящее к опаданию листвы у растений. Считается, что дефолиантное действие связано с интенсивным образованием в растении этилена – природного регулятора роста, способствующего формированию в листьях отделительного слоя.

Количество веществ – дефолиантов – значительно меньше, чем гербицидов. На практике разрешены к применению следующие:

$Mq(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$;

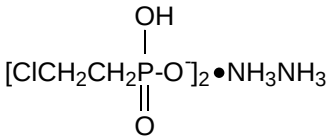
$Ca(ClO_3)_2$ в смеси с $CaCl_2$;

$(C_4H_9S)_3P$ – фолекс;

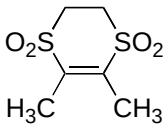
$(C_4H_9S)_3PO$ – бутифос;

$(CH_3)_2As(O)OH$ – какодиловая кислота;

$ClCH_3CH_2P(O)(OH)_2$ – этифон;



– гидрол;

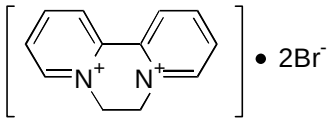


– диметипин (харвейд).

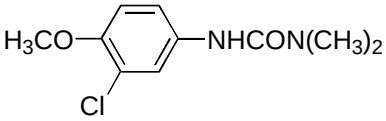
Дефолианты применяют целенаправленно. Так, их используют для предуборочной обработки хлопчатника, обработки виноградной лозы, сои, томатов, а также для подготовки саженцев плодовых деревьев к перезимовке.

Десиканты – пестициды, применяемые в предуборочный период для высушивания надземных частей растений с целью ускорения созревания и облегчения уборки подсолнечника, картофеля, клещевины, хлопчатника, клевера и др.

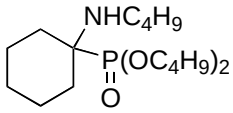
В качестве дефолиантов используют также быстродействующие гербициды контактного действия:



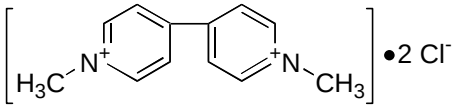
– *дикват-дибромид (реглон)*



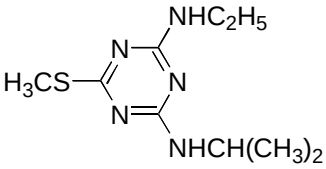
– *метоксурон (пуривел)*



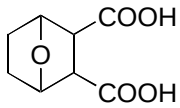
– *буминафос*



– *паракват-дихлорид*



– *аметрин*



– *эндотал*

В зависимости от вида сельскохозяйственной культуры, доз и сроков обработки вышеуказанные вещества могут служить также гербицидами и дефолиантами. Обработка участков проводится путем воздушного распыления препаратов. Процесс строго регламентирован, ибо может привести к загрязнению окружающей среды.

Фунгициды

Фунгициды (от лат. *fungus* – гриб и *caedo* – убиваю) – химические вещества, способные полностью или частично подавлять развитие возбудителей болезней сельскохозяйственных растений, вредоносных грибов. Для этого растение опрыскивается или опыляется, производится обеззараживание почвы, протравливание семян и т.д.

Фунгициды подразделяются на группы. В зависимости от химических свойств они бывают неорганическими (соединения серы – известково-серный отвар, молотая и коллоидная сера; меди – медный купорос, хлорокись меди; ртути – хлорная ртуть) и органическими (производные карбоновых кислот – цинеб, купроцин-1, полимарцин, поликарбацин; фтальмиды – каптан, фталан; хиноны – фигон; эфиры динитроалканфенолов – каратан; ртутноорганические соединения – гранозан, меркургексан и др.). В зависимости от порядка действия на возбудителя фунгициды подразделяются на профилактические – предупреждающие заражение растения или приостанавливающие развитие и распространение возбудителя и лечебные (или искореняющие) – действующие на мицелий, репродуктивные органы возбудителя, вызывая их гибель после заражения растения.

Акарициды

Акарициды (от гр. *akari* – клещ и лат. *caedo* – убиваю) – химические препараты, убивающие клещей (главным образом растительноядных – вредителей плодовых, овощных, зерновых и других культур).

Разработано много высокоэффективных акарицидов – веществ, относящихся к различным группам органических соединений. Выбор акарицидов определяется биологическими особенностями клещей, длительностью и силой действия его на те или иные стадии жизненного цикла клещей (яйца, личинки, нимфы, взрослые особи).

Клещи размножаются очень быстро (например паутинные клещи дают 20 – 30 генераций в год), у них быстро происходят отбор и возникновение новых рас, устойчивых к тем или иным химикатам. Этим обусловлена необходимость чередовать применение акарицидов с разным механизмом действия; следовательно, необходимо периодически обновлять ассортимент препаратов.

Назовем только некоторые вещества из серии акарицидов. Так, против растительноядных клещей наиболее эффективны фосфорорганические инсектициды (метафос, метилнитрофос, трихлорметафос, фосфамид и др.). Они защищают растения на длительный период. Хорошим действием отличаются также следующие акарициды:

Амитраз: $(CH_3)_2C_6H_3N = CHN(CH_3)CH = NC_6H_3(CH_3)_2$.

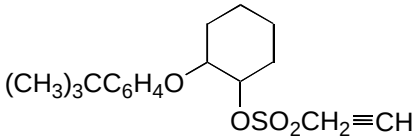
Форма применения – порошок или эмульсия.

Бромпропилат: $(BrC_6H_4)_2C(OH)COOCH(CH_3)_2$.
Форма применения – концентрат эмульсии.

Дикофол: $(ClC_6H_4)_2C(OH)CCl_3$.
Форма применения – концентрат эмульсии.

Динокан: 2,4-$(NO_2)_2$-6-$[CH_3(CH_2)_5CH(CH_3)]C_6H_2OCOCH{=}CHCH_3$ – вязкая жидкость.

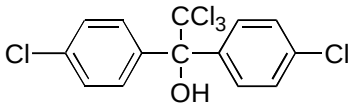
Пропаргит:



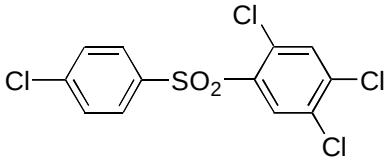
Форма применения – порошок и концентрат эмульсии.

Тетрасул: $Cl_3C_6H_2SC_6H_4Cl$.
Форма применения – порошок.
Цигексатин: $(C_6H_{11})_3SnOH$.
Форма применения – порошок.

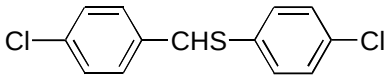
Келотан:



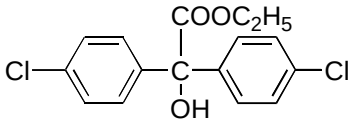
Форма применения – порошок.
Тедион (тетрадихлон):



Форма применения – порошок.
Хлорбензид (хлорпарацид):



Форма применения – концентрат эмульсии.
Хлорбензилат:



Форма применения – концентрат эмульсии.

Кельтан и другие акарициды, молекулы которых содержат бензольные кольца, имеют температуру плавления выше 72 ºС.

Так, температура плавления кельтана – 79 ºС, а тедиона – 147 ºС.

Механизм действия акарицидов еще до конца не изучен. Часто одни и те же вещества проявляют свойства акарицидов и инсектицидов и даже фунгицидов. Работать с такими препаратами нужно весьма осторожно. Их применение требует высокой грамотности. Ряд из них может накапливаться в почве, в органах растений и затем попадать в организм человека.

Бактерициды

К ним относятся вещества, убивающие бактерии, а также вещества бактериологического действия, которые не убивают бактерии, а препятствуют их развитию. Многие препараты бактерицидного действия активны также и против других микроорганизмов – грибов, водорослей, вирусов и т.п. Бактерициды могут применяться как дезинфекционные средства, для обеззараживания воды, как антисептики, химиотерапевтические и дерматологические средства, для борьбы с бактериозами растений, защиты материалов и изделий от биоразрушений и т.д.

Бактерициды можно разделить на следующие группы химических соединений:

1. Соединения, в которых молекулы содержат активный атом хлора (гипохлориты, хлорная известь, оксид хлора IV (ClO_2), сам хлор, дихлоризоциануратнатрия, трихлоризоциануровая кислота, хлорамины, три- и пентахлормеламины и ряд других). Хлорсодержащие бактерициды малоизбирательны, поэтому применяются главным образом для дезинфекции, а также для обработки воды.

2. Препараты, содержащие йод, йодоформ, а также йодофоры – комплексы йода с неионными поверхностно-активными веществами).

3. Ароматические гидроксисоединения (фенол, крезолы, хлорфенолы, бензил- и фенилфенолы, галогеносодержащие 2,2-дигидроксидифенилметаны, анилиды салициловой кислоты и др.). Применяются как дезинфекционные и антисептические средства. Обладают также высокой фунгицидной активностью.

4. Спирты (этанол, изопропанол, бензиловый и дихлорбензиловый спирты, 2-феноксиэтанол и др.). Применяются главным образом как рас-

творители и добавки для стабилизации различных препаратов фармацевтического и косметического назначения.

5. Окислители (H_2O_2, $KMnO_4$, O_3, CH_3COOH).

6. Альдегиды (глутаровый, формальдегид, а также его образующие соединения).

7. Соли и комплексные соединения серебра, соли ртути и ртутьорганические соединения (фенилмеркурборат, этилмеркуртиосалицилат натрия и др.).

8. Бактерицидными действиями обладают четвертичные соли – C_{12} – C_{14} – алкилдиметиламмонийхлориды, C_8 – C_{10} – алкиламины, гуанифины, бигуаниды и ряд других.

Действие бактерицидов, как правило, зависит от температуры и значения pH среды.

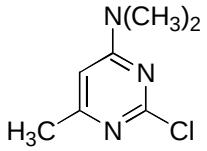
Зооциды

Зооциды – химические средства для уничтожения вредителей из числа позвоночных. К ним относятся *роденциды*, *авициды* и *ихтиоциды*.

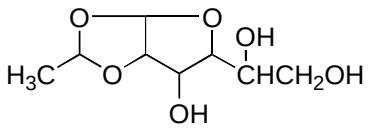
Роденциды предназначены для уничтожения грызунов и особенно крыс (ратициды). Их делят на роденциды быстрого (одноразового) и хронического действий. К первым относят Tl_2SO_4, $BaCO_3$, некоторые соединения мышьяка. Очень эффективным является Zn_3P_2, выделяющий при гидролизе токсичный PH_3.

Ограниченное применение имеют FCH_2COONa, FCH_2CONH_2 – яды, для которых не найдено противоядие.

Для борьбы с крысами используют α-нафтилтиомочевину (крысид), с мышами – кримидин:

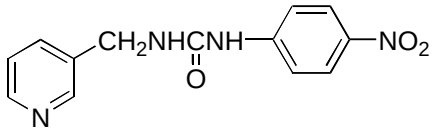


с сусликами – хлоралозу:

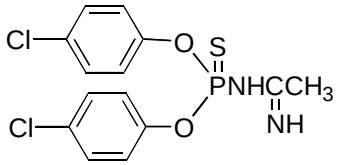


За последнее время в качестве роденцидов предложены новые соединения:

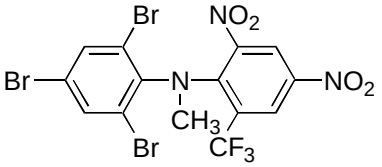
а) пиринурон



б) фосацетил (гофацид)

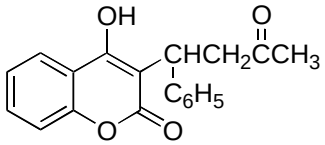


в) брометалин

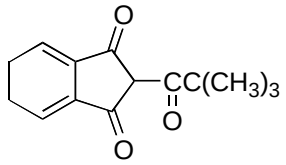


Роденциды хронического действия более эффективны и безопасны для людей. Их действие как антагонистов витамина К основано на ингибировании синтеза протромбина, в результате нарушается свертывание крови животных. К таким роденцидам относятся:

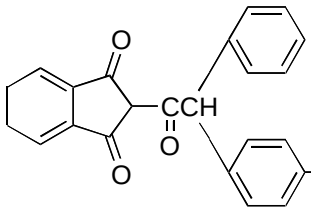
а) варфорин (зоокумарин)



б) пинидон

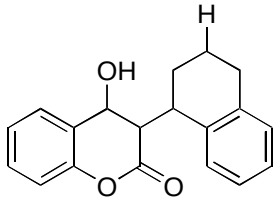


в) дифацион

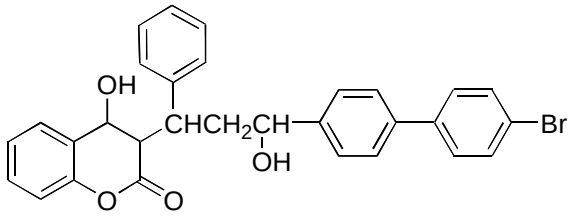


В связи с появлением крыс, устойчивых к ряду старых роденцидов, разработаны новые, более эффективные препараты. К ним относятся:

а) кумастрил



б) бромадиолон



Авициды используются для борьбы с птицами, выклевывающими семена на полях и создающими помехи на аэродромах и автострадах. Такими

веществами являются эндрин и некоторые фосфорорганические соединения (фентион, мевинфос, паратион), а также галогеносодержащие (хлоралоза и др.). Авициды применяются не как средства истребления, а для отпугивания (крик отравленных птиц предупреждает всю стаю).

Ихтиоциды – вещества, использующиеся для уничтожения сорной рыбы (токсафен, эндрин, эндосульфан).

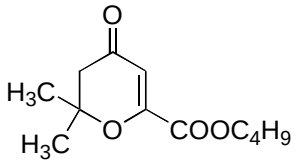
Необходимо помнить, что все зооциды – сильные яды, их производство, хранение и применение допускается только с разрешения соответствующих государственных органов и при строгом соблюдении установленных правил.

Репелленты

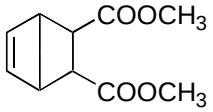
Химические вещества, предназначенные для отпугивания вредных животных и насекомых, называют репеллентами. Принцип их действия заключается, как правило, либо в маскировании привлекающих запахов, либо в раздражении органов обоняния, осязания и дыхания. Иногда их действие приводит к отравлению.

Распространенное применение получили репелленты, применяемые против кровососущих насекомых – комаров, слепней, мошек и др. К таким репеллентам относятся, например, N,N-диэтил-м-толуамид (ДЭТА) и диметилфталат. Для наиболее эффективного действия эти соединения используют вместе с другими репеллентами, такими как:

а) бутопироноксил (индалон)



б) диметилкарбат



в) [2-бутокси-(2-этоксиэтил)]ацетат

$CH_3COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_4H_9$

Репелленты против насекомых выпускаются в виде лосьонов, кремов и аэрозольных препаратов. Они наносятся на открытые части тела, одежду, защитные сетки и т.д. Из-за испарения их действие кратковременно в течение нескольких часов.

Для защиты животных от гнуса путем опрыскивания всего тела применяют техническую смесь соединений с общей формулой

$(C_2H_5)_2NCOCOOR$ – оксамат (R-алкил C_7-C_9).

Время действия такого препарата – свыше суток.

Для отпугивания тараканов и муравьев разработаны репелленты:

2-(октилтио) этанол $C_8H_{17}SCH_2OH$;

дибутилсукцинат (табатрекс) – $(CH_2COOC_4H_9)_2$.

Мышей и крыс отпугивают такие препараты, как нафталин, тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД), п-дихлорбензол.

Разработано много других высокоэффективных репеллентов. Однако они пока не нашли практического применения. Среди них бензимин, карбоксид и др.

К применению пестицидов необходимо относиться очень осторожно, так как большинство этих препаратов способно попадать в организм человека через органы дыхания, кожу, желудочно-кишечный тракт и вызывать отравление.

Хлорорганические пестициды обладают общим токсическим действием на организм, поражая при этом внутренние органы (печень, почки) и нервную систему.

Фосфорорганические пестициды способны проникать в организм через кожу. Признаками острого отравления являются слюнотечение, сужение зрачков, мышечное подергивание, судороги.

Признаки острого отравления ртутьорганическими соединениями – повышенное выделение слюны, металлический вкус во рту, тошнота, иногда рвота, понос со слизью, головные боли, обморочное состояние.

Вопросы для самоконтроля

1. На какие классы делятся пестициды по своим функциональным признакам?
2. Что такое инсектициды? Дать характеристику этих препаратов.
3. Для каких целей применяют гербициды? Привести примеры.
4. Какие вещества названы дефолиантами?
5. Какими свойствами обладают фунгициды?
6. Что такое акарициды? Для каких целей их применяют?
7. Каковы функциональные действия бактерицидов?
8. Для каких целей используют зооциды?
9. Что такое репелленты? Каковы их функциональные предназначения?

Заключение

Химическая наука постоянно развивается. Синтезируются новые вещества, совершенствуется технология выделения соединений из природных источников, выявляются специфические свойства и возможности уже известных и вновь полученных соединений. Возникают новые области применения химических препаратов и комплексов. И, естественно, все эти данные обобщаются в научной литературе и постепенно включаются в учебники по химии различных направлений.

Работа над материалом по спецкурсу «Химия специальных веществ» продолжается. Автор будет благодарен за все замечания по данному учебному пособию и примет все предложения по его совершенствованию.

Рекомендательный библиографический список

1. Несмеянов, А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии: В 2 т. Т. 2. – М.: Химия, 1970. – 824 с.

2. Мелентьева, Г. А. Фармацевтическая химия / Г. А. Мелентьева, Л. А. Антонова. – М.: Медицина, 1993. – 576 с. – ISBN 5-225-00814-3.

3. Вилламо, Х. Косметическая химия : пер. с фин. – М. : Мир, 1990. – 288 с. – ISBN 5-03-001352-0.

4. Голиков, С. Н. Яды и противоядия. – М. : Знание, 1968. – 80 с.

5. Хохлов, А. С. Химические регуляторы биологических процессов / А. С. Хохлов, Ю. А. Овчинников. – М.: Знание, 1969. – 142 с.

6. Степин, Б. Д. Неорганическая химия / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с. – ISBN 5-06-001740-0.

7. Пацак, Й. Органическая химия : пер. с чеш. – М. : Мир, 1986. – 366 с.

8. Швайкова, М. Д. Судебная химия. – М. : Медицина, 1965. – 290 с.

9. Першин, Г. Н. Учебник фармакологии / Г. Н. Першин, Е. И. Гвоздева. – М. : Медицина, 1967. – 424 с.

10. Орлова, Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. – Л. : Химия, 1981. – 312 с.

11. Горст, А. Г. Пороха и взрывчатые вещества. – М. : Машиностроение, 1972. – 208 с.

12. Багал, Л. И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. – М. : Машиностроение, 1975. – 456 с.

13. Тюкавкин, Н. А. Биоорганическая химия / Н. А. Тюкавкин, Ю. И. Бауков. – М. : Медицина, 1985. – 479 с.

14. Бигман, Ф. Т. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов: пер. с англ. / Ф. Т. Бигман, М. Коста, Эйхенбергер и др.; под ред. Х. Зигеля, А. Зигеля. – М.: Мир, 1993. – 368 с. – ISBN 5-03-001977-4.

15. Хьюз, М. Неорганическая химия биологических процессов : пер. с англ. – М. : Мир, 1983. – 416 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3
ВВЕДЕНИЕ 4
Глава 1. АЛКАЛОИДЫ 5
Глава 2. ЯДОВИТЫЕ И СИЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА 21
Глава 3. БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА 39
Глава 4. ПРЕПАРАТЫ КОСМЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ 53
Глава 5. ПИЩЕВЫЕ ДОБАВКИ 67
Глава 6. ЛИКЕРО-ВОДОЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ 75
Глава 7. ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА 87
Глава 8. ХИМИЯ ПЕСТИЦИДОВ 101
Заключение 114
Рекомендательный библиографический список 115

Учебное издание

ОРЛИН Николай Александрович

ХИМИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Учебное пособие

Редактор Е. А. Амирсейидова
Корректор Е.В. Афанасьева
Компьютерная верстка Е.Г. Радченко

ЛР № 020275. Подписано в печать 30.03.05.
Формат 60×84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.
Печать на ризографе. Усл. печ. л. 6,74. Уч.-изд. л. 7,16. Тираж 200 экз.
Заказ
Редакционно-издательский комплекс
Владимирского государственного университета.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.