

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. И. Клопов  
О. В. Першина



ЛАНЬ

E.LANBOOK.COM

**М. И. КЛОПОВ,  
О. В. ПЕРШИНА**

# **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**УЧЕБНИК**



**ЛАНЬ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР  
2021**

УДК 547  
ББК 24.2я73

**К 50 Клопов М. И.** Органическая химия : учебник для вузов / М. И. Клопов, О. В. Першина. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 148 с. — Текст : непосредственный.

**ISBN 978-5-8114-7320-5**

В учебнике приведены методические материалы и краткое изложение курса органической химии. В целях закрепления материала после каждого раздела, посвященного определенному классу органических веществ, приводятся вопросы для самоконтроля, включена информация по использованию представителей классов органических соединений и их производных в сельском хозяйстве и медицине. В приложениях дан иллюстративный материал в виде таблиц и схем.

Учебник предназначен для студентов направления подготовки «Зоотехния», также может быть использован студентами других направлений медицинских и аграрных вузов.

УДК 547  
ББК 24.2я73

#### **Рецензент**

*Л. В. ТОПОРОВА* — доктор сельскохозяйственных наук, профессор, профессор кафедры кормления и кормопроизводства Московской государственной академии ветеринарной медицины и биотехнологии — МВА им. К. И. Скрябина.

#### **Обложка**

*Ю. В. ГРИГОРЬЕВА*

© Издательство «Лань», 2021  
© М. И. Клопов, О. В. Першина, 2021  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2021

## ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия, в отличие от неорганической химии, которая рассматривает соединения всех элементов периодической системы, изучает только соединения углерода.

Особенности электронного строения атома углерода обусловили в органических соединениях его валентность, равную четырем, и способность его атомов неограниченно соединяться между собой и с атомами других элементов. Это привело к возможности существования множества разнообразных органических соединений.

Органические вещества являются материальными носителями жизни на Земле. Каждая живая клетка содержит десятки органических соединений, в том числе таких сложных, как липиды, белки, углеводы, нуклеиновые кислоты, гормоны, витамины, которые находятся в постоянных взаимопревращениях, обеспечивая жизнедеятельность организмов. Эти превращения происходят в соответствии с закономерностями, определяющими свойства различных классов органических соединений. Знание этих закономерностей необходимо для последующего изучения таких наук, как биохимия, физиология растений и животных, микробиология, фитопатология, почвоведение, селекция, генетика и др.

Органические вещества – это продукты питания, одежда, обувь, топливо. В настоящее время органические вещества, в огромных масштабах синтезируемые из нефти, газа, угля, а также выделяемые из природных продуктов, находят применение во всех отраслях народного хозяйства: каучуки, резина, пластмассы, волокна, органическое стекло, растворители, красители, взрывчатые вещества, лекарства, химические средства защиты растений и животных от болезней и вредителей: гербициды, фунгициды, инсектициды и др.

Перевод сельского хозяйства на интенсивные методы производства невозможен без использования достижений органической химии. Химизация – процесс необратимый, она позволяет повысить производительность труда и делает производство более эффективным.

Исключительно велика роль органической химии для биологии. Все живое построено в основном из органических веществ, а обмен веществ, составляющий основу жизнедеятельности, представляет собой превращение главным образом органических соединений. Вот почему органическая химия лежит в основе таких наук, как биохимия и физиология растений, агрохимия и почвоведение, химические средства защиты растений.



Перед работниками сельского хозяйства в области животноводства поставлена сложная задача по увеличению приспособленности животных и реализации генетического потенциала продуктивности.

Ускоренное решение этой проблемы может быть достигнуто при широком внедрении в практику животноводства новейших достижений биологической науки, в том числе биохимии. Знание же биохимии невозможно без освоения основных положений органической химии. Только глубокое изучение органической химии, а затем биохимии, выяснение обменных процессов в организме животного позволит выработать приёмы регулирования интенсивного выращивания и использования животных.

Это связано с тем, что продуктивные и племенные качества животного обуславливаются уровнем биохимических процессов в организме. В связи с этим возрастает значимость изучения органической и биологической химии, так как индивидуальные характеристики животного по взаимосвязи хозяйственных показателей с уровнем в организме (например, в крови) тех или иных органических соединений могут быть использованы как тесты для прогнозирования продуктивности животных. Это, в свою очередь, позволит вести эффективную и целенаправленную селекционную работу.

В целях более глубокого освоения материала по курсу органической химии прилагаются таблицы и схемы. Они предназначены как для самостоятельной работы в межсессионный период, так и для работы на лабораторных занятиях при обсуждении результатов опыта, для итогов по данной теме.

В настоящее время, когда происходят пересмотр подходов к работе студента в вузе, делается упор на его самостоятельную работу. Самостоятельная работа имеет особое значение на заочных факультетах, ибо только при выполнении определенного количества упражнений, решений задач, аналитической работе с изучаемым материалом наряду с освоением конкретных знаний по дисциплине вырабатываются приемы и методы интеллектуальной работы.

Предлагаемые для самостоятельной работы таблицы и схемы должны дать студенту фактический и иллюстрационный материал, а также структурированный материал для усвоения трудных разделов. Выполняя задания к таблицам, студент, наряду с усвоением органической химии, учится анализировать факты, выделять проблемы в изменении свойств, противоречия, которые необходимо объяснять. Воспроизведение схем по памяти помогает развивать навыки структурирования материала.

Таким образом, освоение материала по органической химии даст возможность студентам углубить знания в области химических дисциплин и тем самым окажет положительное влияние на формирование

биологического мышления будущего специалиста высшей квалификации (зооинженера, агронома, охотоведа и др.).

### Библиографический список

#### Основной

1. *Заплишний В.Н.* Органическая химия: Учебник для сельскохозяйственных вузов. Краснодар, 1999. 366 с.
2. *Грандберг И.И.* Органическая химия: Учебник для студентов сельскохозяйственных и биологических специальностей вузов. М.: Высшая школа, 1987. 480с.
3. *Грандберг И.И.* Органическая химия: Учебник для студентов, обучающихся по агрономическим специальностям. М.: Дрофа, 2001. 672 с.

#### Дополнительный

4. *Артеменко А.Л.* Органическая химия: Учебник для вузов. М.: Высшая школа, 2000. 560 с.
5. *Степаненко Б.Н.* Курс органической химии: Учебник для студентов медицинских институтов. М.: Высшая школа, 1979. 420 с.
6. *Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И.* Биоорганическая химия: Учебник для медицинских институтов. М.: Медицина, 1991. 528 с.
7. *Баркан Я.Г.* Органическая химия: Учебное пособие для студентов сельскохозяйственных вузов. М.: Высшая школа, 1979. 500 с.
8. *Мельников Н.Н.* Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987.
9. *Барбье.* Введение в химическую экологию. М.:Мир, 1978.

## УГЛЕВОДОРОДЫ

По своему составу углеводороды являются простейшими органическими соединениями. Они состоят только из двух элементов - углерода и водорода. Углеводороды являются основой для других классов органических соединений. Они используются для синтеза важных соединений, например: каучука, различного рода красителей, медикаментов, веществ для борьбы с вредителями сельского хозяйства и других.

По характеру строения углеродного скелета и связи между атомами углерода углеводороды делятся на: предельные (насыщенные), атомы углерода, в которых связаны между собой одинарной связью, и непредельные (ненасыщенные), где атомы углерода связаны двойными и тройными связями.

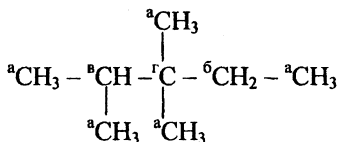
Следует обратить внимание на то, что углеводороды группируются в гомологические ряды, в которых каждый последующий гомолог отличается от предыдущего на группу  $-CH_2-$ , называемую гомологической

разностью. Гомологические ряды вышеуказанных углеводородов имеют свою общую формулу и обладают сходными химическими свойствами.

Первые четыре предельных углеводорода (метан, этан, пропан и бутан) при обычных условиях - газы; углеводороды, содержащие от пяти атомов углерода до четырнадцати - жидкости, углеводороды с пятнадцатью атомами углерода и выше - твердые вещества.

По строению углеродной цепи углеводороды подразделяются на ациклические (жирного ряда) и циклические. Среди циклических углеводородов имеют большое значение соединения, содержащие в молекуле ароматическое кольцо.

Атомы углерода, входящие в состав молекул, в зависимости от числа валентностей, затраченных на связь с другими атомами углерода, могут быть первичными, вторичными, третичными и четвертичными.

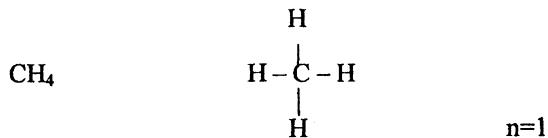


Углеродные атомы обозначены: первичные - а; вторичные - б; третичные - в; четвертичные - г.

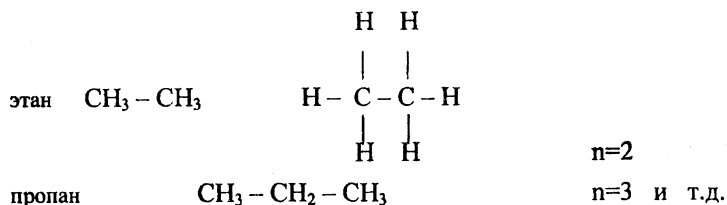
## Алканы

### (предельные углеводороды, парафины)

В алканах атомы углерода в молекуле соединены одной валентной связью, а все остальные валентности насыщены атомами водорода. Общая формула гомологического ряда  $C_nH_{2n+2}$ . Первым представителем гомологического ряда алканов является метан:



Следующими по гомологическому ряду идут:

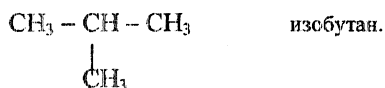


Каждому алкану соответствует одновалентный радикал. Например, от метана  $\text{CH}_4$  можно образовать радикал метил  $\text{CH}_3-$ ; от этана  $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$  радикал этил  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2-$  и т.д.

При написании формул необходимо помнить, что углерод в органических соединениях четырехвалентен.

В гомологическом ряду алканов первые три представителя (метан, этан и пропан) имеют только по одной структурной формуле, так как из одного, двух и трех атомов углерода нельзя построить иной углеродной цепи.

Из четырех и более атомов углерода возможно построение нескольких вариантов углеродной цепи. Например, углеродную цепь бутана можно написать:



Следовательно, в природе существует два углеводорода бутана, выражаемые одной и той же эмпирической формулой  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , но имеющие различную структуру молекулы.

Соединения, имеющие одну и ту же эмпирическую формулу, но различные по структуре молекулы, называются изомерами, а само явление - изомерией. С увеличением в молекуле числа атомов углерода число изомеров резко возрастает, поэтому вопрос о номенклатуре этих соединений приобретает большое значение.

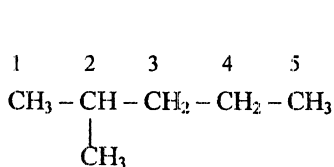
В настоящее время наиболее распространена международная систематическая номенклатура ИЮПАК. По этой номенклатуре за соединениями, имеющими нормальную цепь, сохраняются названия для данного класса углеводородов, например: метан, этан, пропан, бутан, пентан, гексан и т.д.

Чтобы установить название углеводорода с разветвленной цепью, необходимо:

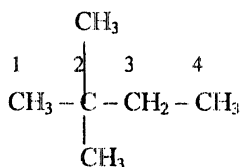
1) Пронумеровать в молекуле самую длинную цепь углеродных атомов. При этом направление нумерации выбирают так, чтобы цифры, указывающие положение заместителей (радикалов), были наименьшими.

2) После нумерации цепи называют радикалы (начиная с меньшего по числу углеродных атомов). Перед названием радикала ставят цифру, указывающую номер углеродного атома цепи, при котором стоит радикал. Если углеводород содержит несколько одинаковых радикалов, перед названием радикала прописью указывают их число; например две метильные группы называют "диметил" (ди - по-гречески два), три метильные группы - "триметил" и т.д. После названия радикалов называют

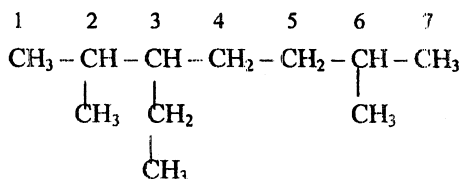
самую длинную цепь по числу углеродных атомов (начиная от наиболее разветвленного конца цепи):



2 – метилпентан



2,2 – диметилбутан

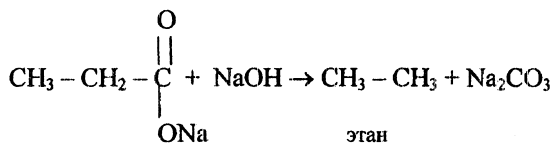


2,6 – диметил – 3 – этилпентан.

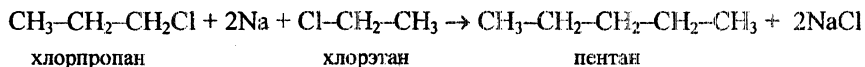
Основные природные источники углеводородов – нефть и природный газ.

В лабораторных условиях алканы можно получить:

а) нагреванием солей карбоновых кислот со щелочами:



б) с помощью реакции Вюрца, когда в реакции участвуют галогенпроизводные алканов и металлический натрий.



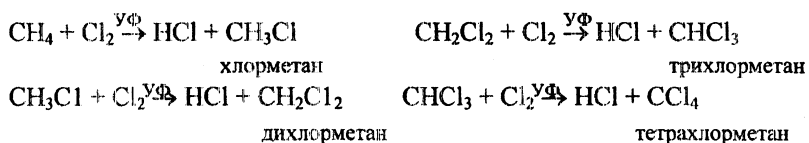
При изучении химических свойств органических соединений необходимо ясно представлять основные положения теории строения органических соединений А.М. Бутлерова:

1. Свойства веществ определяются их качественным и количественным составом и химическим строением их молекул.
2. Химическое строение – это порядок связи атомов в молекуле. Для каждого вещества может быть только одна формула, показывающая химическое строение.

3. Различное строение при одном и том же составе и молекулярной массе вещества обуславливает явление изомерии.
4. Строение молекул вещества может быть определено экспериментально.
5. Принцип взаимного влияния атомов: атомы, связанные в одну молекулу, влияют друг на друга. Наибольшее влияние проявляют атомы, связанные непосредственно; меньшее взаимное влияние оказывают атомы, не связанные непосредственно.

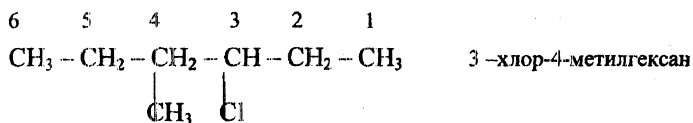
Алканы обладают малой химической активностью, поэтому названы парафинами от латинских слов *parum affinis* (малоактивный). Они не вступают в реакцию присоединения, так как валентности углерода полностью насыщены. Такие сильные окислители, как хромовая смесь и перманганат калия, при обычной температуре не взаимодействуют с алканами. При высокой температуре алканы сгорают до конечных продуктов окисления – углекислого газа и воды. В настоящее время найдены методы окисления предельных углеводородов до кислот (в присутствии катализаторов).

Для предельных углеводородов характерна реакция замещения:



Галогенпроизводные углеводородов имеют широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве и медицине: через них осуществляется переход к другим классам органических соединений.

Международная номенклатура для галогенпроизводных углеводородов основана на том же принципе, что и номенклатура предельных углеводородов. Например:  $\text{CH}_3 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$  2-хлорпропан



Следует отметить, что реакции с замещением водорода проходят следующим образом. Если в молекуле алкана имеются первичные, вторичные и третичные атомы углерода, то реакции замещения идут сначала по третичному, затем вторичному и, наконец, по первичному атому углерода.

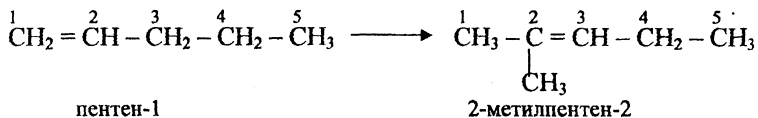
а) реакция с галогенами:



Например:  $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$  этан

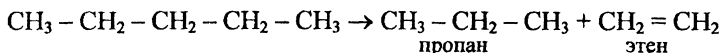
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$  этен

После наименования главной углеродной цепи указывают цифру, соответствующую углеродному атому, от которого начинается двойная связь.

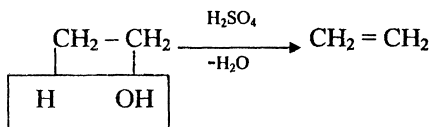


В настоящее время алкены получают:

1) при крекинге нефти путём расщепления высокомолекулярных углеводородов на низкомолекулярные, как предельные, так и непредельные, по схеме:

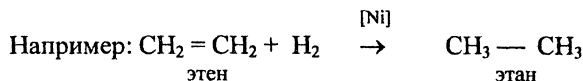


2) при дегидратации спиртов



3) при действии спиртового раствора щелочи на галогенпроизводные углеводородов. При этом отщепляется галогеноводород, вода и алкен.

Особенностью этиленовых углеводородов является их способность вступать в реакцию присоединения по месту разрыва двойной связи.

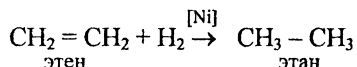


Это свойство объясняется тем, что в образовании двойной связи между атомами углерода принимают участие две пары электронов:  $\sigma$ - (сигма)-связь и  $\pi$  (пи)-связь.  $\pi$ -связь обладает меньшей энергией по сравнению с сигма ( $\sigma$ ) связью и поэтому меньшей прочностью. Этим и объясняется повышенная реакционная способность алкенов.

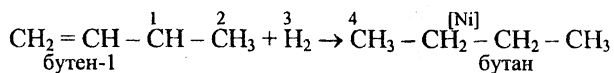
Для более полной характеристики алкенов следует обратить внимание на основные химические реакции:

1. Присоединение:

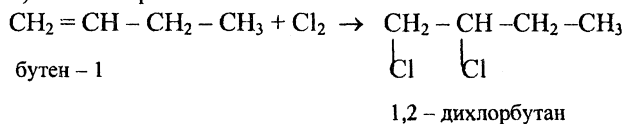
а) гидрирование (присоединение водорода) с образованием предельных углеводородов:





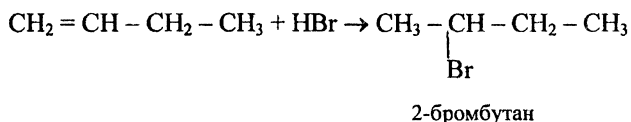


б) галогенирование:



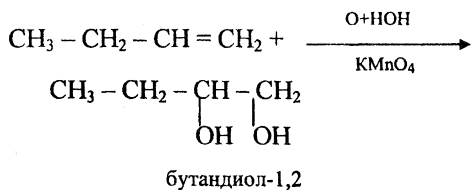
Аналогичная реакция алкенов с бромной водой (Br<sub>2</sub>) сопровождается ее обесцвечиванием, поэтому реакция с бромной водой является качественной на кратную связь.

в) присоединение галогеноводородов:

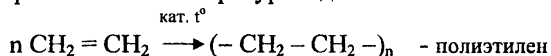


В этой реакции водород присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода (правило Марковникова), т.е. углероду, у которого больше атомов водорода.

2) В отличие от предельных углеводородов алкены в нейтральной среде легко окисляются раствором KMnO<sub>4</sub> (реакция Вагнера). При этом KMnO<sub>4</sub> обесцвечивается, поэтому реакция является качественной на кратную связь.



3) В присутствии катализаторов этиленовые углеводороды подвергаются полимеризации (цепная реакция полимеризации). Реакция идет при высокой температуре и давлении:

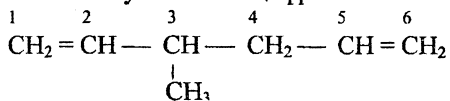


### Алкадиены (диеновые углеводороды)

Общая формула гомологического ряда алкадиенов: C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>.

Характерным для диеновых углеводородов является наличие в их молекуле двух двойных связей. В связи с этим по номенклатуре ИЮПАК

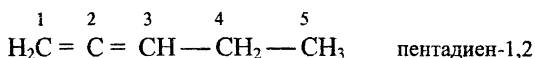
диеновые углеводороды называют так же, как алкены, но вместо окончания "ен" используется "диен". Так же, как в алкенах, положение двойных связей указывают цифрами:



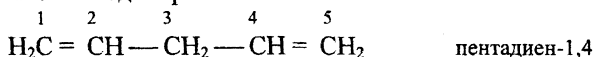
3-метилгексадиен-1,5

По взаимному расположению двойных связей различают три типа диеновых углеводородов:

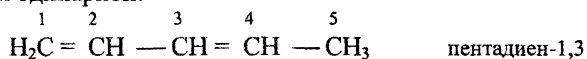
1) с кумулированным типом связей, когда две двойные связи рядом:



2) с изолированным типом связей, когда двойные связи разделены двумя и более одинарными связями:

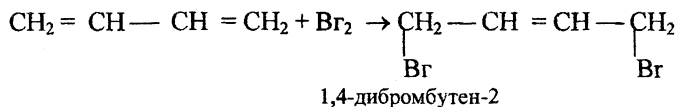


3) с сопряженным типом связей, когда двойные связи разделены одной одинарной:

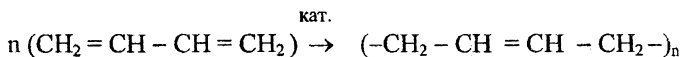


Поскольку алкадиены имеют двойные связи, химические свойства их близки к свойствам алкенов.

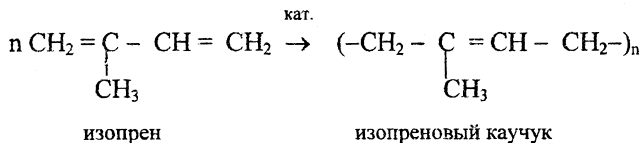
Следует отметить, что у диеновых углеводородов с сопряженной связью реакции присоединения идут своеобразно: характерно присоединение в положения 1,4 (двойная связь возникает между 2-3-углеродными атомами):



Сопряженные двойные связи находятся в особом состоянии. Облака электронов, образующие π-связи между 1-2 и 3-4 атомами углерода перекрываются между 3-4 атомами. В этой связи создается единое π-электронное облако. Под действием реагентов сопряженные двойные связи проявляют себя как единая ненасыщенная система. Как и в этиленовых углеводородах, присоединяются водород, галогены, галогеноводороды и другие реагенты. Особое значение имеют реакции полимеризации сопряженных алкадиенов в получении синтетического каучука (бутадиенового, хлорпренового). Так, бутадиеновый каучук получают полимеризацией бутадиена-1,3.



Из натуральных полимеров можно отметить продукт полимеризации  
изопрена  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$  (2-метилбутадиен-1,3)



Такой же состав имеет и натуральный каучук.

### Алкины (ацетиленовые углеводороды)

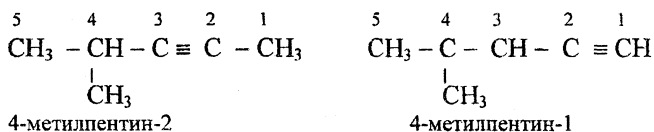
Углеводороды ацетиленового ряда (алкины) являются более непредельными, чем углеводороды этиленового ряда (алкены), поскольку в их молекуле имеется тройная связь:  $\sigma$ -связь и две  $\pi$ -связи. Особенностью их строения объясняется большая реакционная активность алкинов.

Общая формула гомологического ряда алкинов:  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

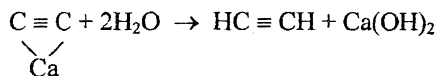
Название алкинов по ИЮПАК производят от предельных углеводородов с тем же числом атомов углерода, заменяя окончание "ан" на "ин". Например:



Изомерия ацетиленовых углеводородов, как и этиленовых, зависит от положения ненасыщенной (тройной) связи и строения углеродной цепи.

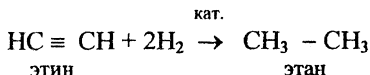


Важнейшим представителем гомологического ряда является ацетилен, который можно получить при обработке карбида кальция водой:

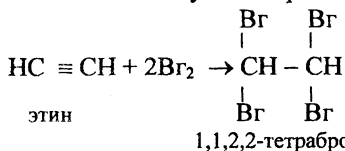


или крекингом метана:  $2\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{t}^\circ} \text{CH} \equiv \text{CH} + 3\text{H}_2$

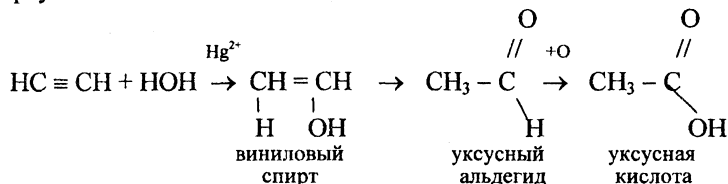
Алкины, как и алкены, при гидрировании (присоединение водорода) переходят в алканы:



Они также вступают в реакцию присоединения с галогенами:

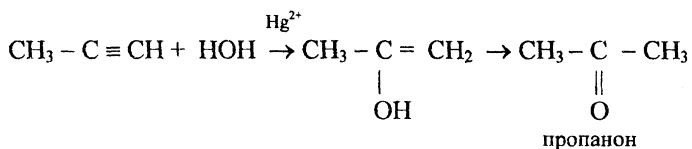


Важнейшей реакцией ацетиленовых углеводородов является реакция Кучерова, заключающаяся в действии на них воды в присутствии солей ртути.

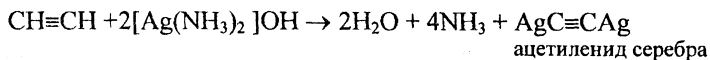
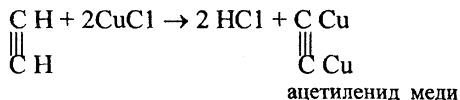


Виниловый спирт, содержащий спиртовую группу у атома углерода с двойной связью, соединение нестойкое; согласно правилу Эльтекова, он превращается в соединение того же состава, но другого строения, т.е. виниловый спирт путем изомеризации переходит в уксусный альдегид. Реакция Кучерова имеет огромное значение для получения этилового спирта и уксусной кислоты.

Гомологи ацетилена при гидратации образуют кетоны:

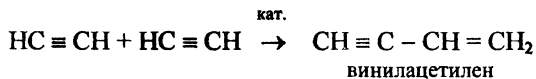


Необходимо знать, что благодаря подвижности атомов водорода в ацетилене, в отличие от других непредельных углеводородов, они способны замещаться металлами с образованием ацетиленидов.

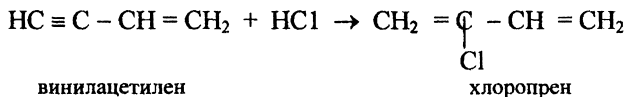


Ацетилениды в сухом состоянии являются взрывчатыми веществами.

Димеризация двух молекул ацетилена дает продукт для производства синтетического каучука.

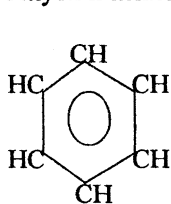


При обработке винилацетилена соляной кислотой образуется хлоропрен, который, полимеризуясь подобно изопрену или бутадиену-1,3, образует полимер для получения хлоропренового каучука.

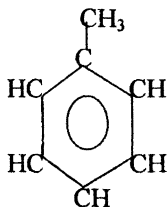


### Ароматические углеводороды (арены)

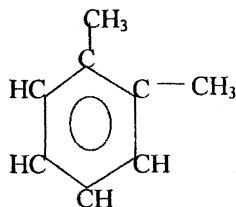
Соединения, в молекуле которых содержится бензольное ядро, называются ароматическими. Простейшие соединения этой группы - бензол, толуол и ксилолы.



бензол  
 $\text{C}_6\text{H}_6$



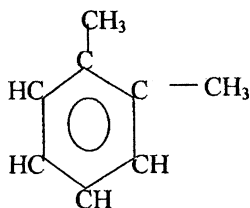
толуол  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$



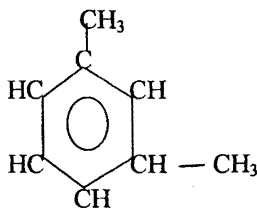
о-ксилол  
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$

Так как все атомы углерода в бензольном ядре равноценны, однозамещенные производные бензола изомеров не образуют. Двух- и трехзамещенные производные бензола могут отличаться положением замещающих групп или атомов в бензольном ядре.

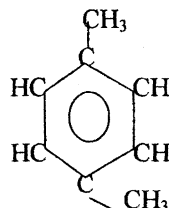
Различают: ортоположение, метаположение и параположение:



ортоксилол  
1,2-диметилбензол

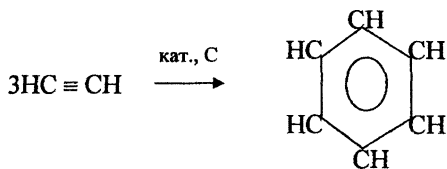


метаксилол  
1,3-диметилбензол

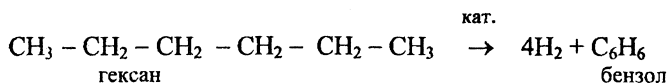


параксилол  
1,4-диметилбензол

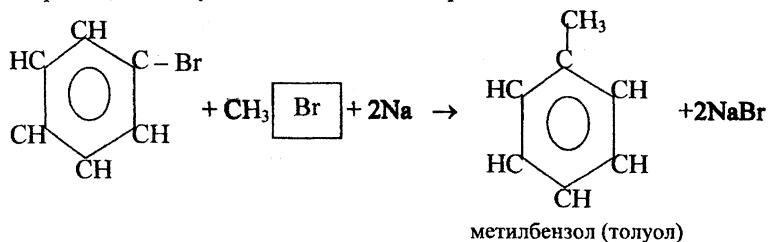
Главным источником получения ароматических углеводородов является каменноугольная смола и некоторые виды нефти. Кроме того, ароматические углеводороды можно получить полимеризацией ацетилена:



а также при дегидрировании предельного углеводорода гексана:

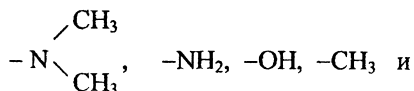


Гомологи бензола можно получить из галогенпроизводных углеводородов, действуя металлическим натрием.

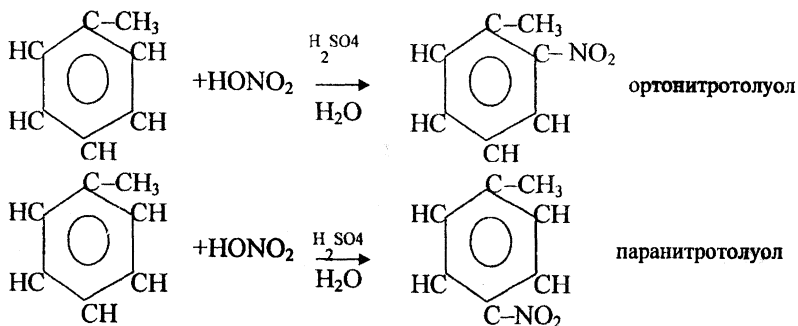


При изучении химических свойств бензола нужно знать, что шесть атомов углерода, связанных  $\sigma$ -связями, образуют правильный плоский шестиугольник. Шесть  $p$ -электронов образуют единое  $\pi$ -электронное облако, равномерно распространенное по всему кольцу. Такое распределение электронной плотности придает бензолу особую устойчивость. Поэтому для бензола характерны реакции замещения, идущие легче, чем присоединения. В реакциях замещения у ароматических углеводородов, имеющих заместители, согласно правилам ориентации в бензольном ядре, заместитель обладает определенным направляющим (ориентирующим) действием. По характеру направляющего действия заместители делят на две группы, которые следует запомнить:

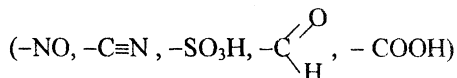
1. Заместители первого рода (функциональные группы без кратных связей и радикалы - алкилы):



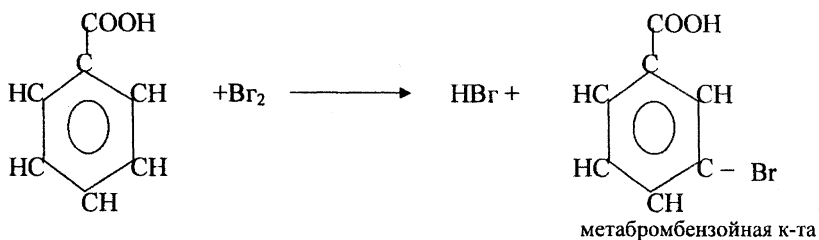
другие алкилы, галогены. Они направляют последующие группы или атомы в орто- и паразположение.



2. Заместители второго рода (функциональные группы с кратными связями):



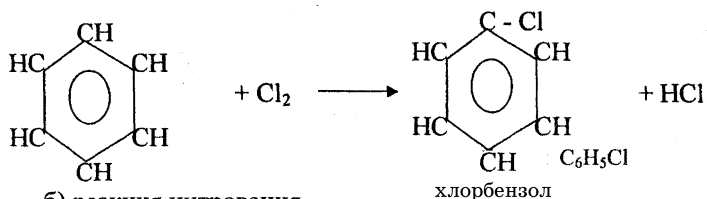
направляют замещение по кольцу в метаположение:



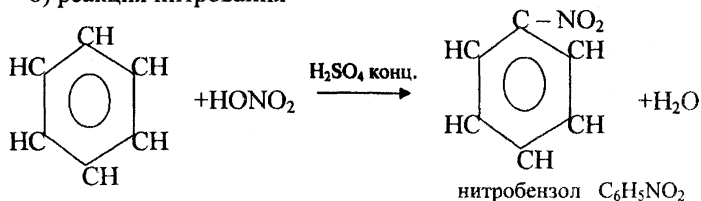
Для ароматических углеводородов характерны:

1) реакция замещения водорода бензольного ядра:

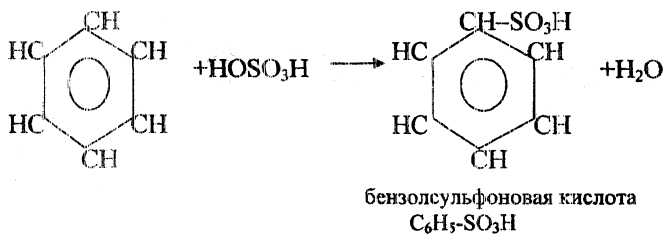
а) замещение атомов водорода в бензоле галогенами.



б) реакция нитрования

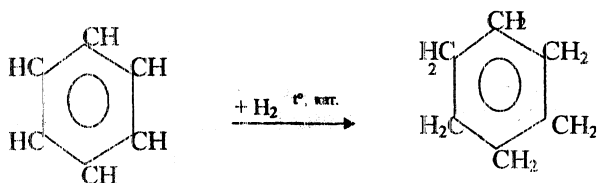


в) реакция сульфирования

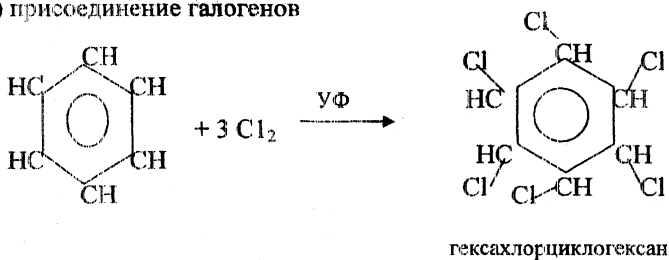


2. Реакции присоединения:

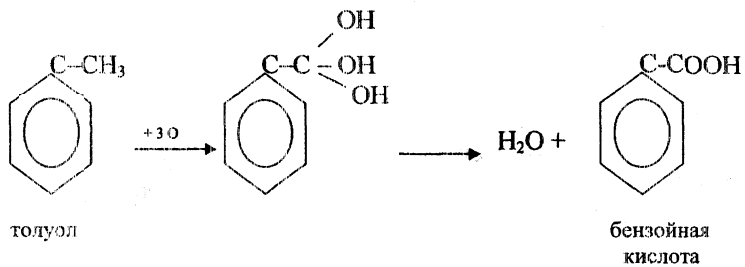
а) присоединение водорода



б) присоединение галогенов



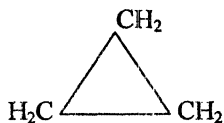
Следует отметить, что бензол более стоек к окислению, чем его гомологи.



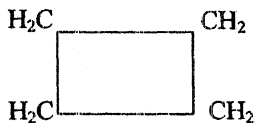


## Алициклические углеводороды

Простейшими соединениями этого ряда являются циклоалканы (циклопарафины), их называют также полиметиленовыми углеводородами, или нафтенами. Общая формула гомологического ряда циклоалканов:  $C_nH_{2n}$ . Названия циклических соединений строятся подобно алканам с добавлением приставки "ЦИКЛО".



циклопропан



циклобутан



Необходимо разобраться в основных видах изомерии у циклоалканов и химических свойствах представителей этого ряда. Обратите внимание на особенности химических реакций, протекающих у первых двух представителей циклоалканов – циклопропана и циклобутана.

### Применение ациклических (алифатических), алициклических и ароматических углеводородов в сельском хозяйстве и медицине

Изучены инсектицидные, фунгицидные и гербицидные свойства углеводородов алифатического ряда от метана до гексакозана, в том числе алканов, алкенов, алкинов, а также алициклических соединений. Установлено, что инсектицидная активность предельных углеводородов возрастает с увеличением молекулярной массы, достигая максимума при м.м. 320—350, и с последующим увеличением м. м. она остается постоянной. Аналогичная зависимость наблюдается в ряду непредельных и алициклических соединений, причем у алициклических соединений инсектицидные свойства выражены несколько слабее, чем у непредельных углеводородов.

Алканы с разветвленной цепью более активны, чем аналогичные углеводороды нормального строения. Инсектицидность непредельных углеводородов возрастает при переходе от алкенов к алкинам и диенам.

Вазелиновое масло (*Oleum vaselini* или *Paraffinum liquidum*)— медицинский препарат. Содержит предельные углеводороды с числом углеродных атомов до 15.

Вазелин (*Vaselinum*) представляет собой полужидкую смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом углеродных атомов от 12 до 25.

Парафин (*Paraffinum solidum*) — смесь твердых углеводородов. Из

различных видов парафина были выделены углеводороды от  $C_{19}H_{40}$  до  $C_{36}H_{74}$ .

Фунгицидная и гербицидная активность предельных углеводородов незначительна. Несколько выше она у алкенов и алкинов. Этилен является естественным (эндогенным) регулятором созревания растений и опадения листьев. Однако как самостоятельный препарат он не применяется, но используются различные химические соединения, способные разлагаться на растениях с образованием этилена.

Этилен обладает свойством вызывать наркоз (общую нечувствительность), благодаря чему некоторое время он применялся при операциях. Следует отметить, что появление двойной связи в молекуле резко усиливает наркотическое действие вещества на организм.

Этилен служит сырьем для получения винного спирта; из него синтезируют крайне ядовитое отравляющее вещество — иприт. Интересно применение этилена в качестве вещества, ускоряющего созревание фруктов.

Хлороформ  $CHCl_3$  впервые был синтезирован одновременно Либихом и Субейраном в 1831 г. С 1848 г. хлороформ применяется для наркоза при хирургических операциях. В России был применен знаменитым хирургом Н. И. Пироговым. Йодоформ  $CHI_3$  с давних времен используется в качестве обеззараживающего (антисептического) средства в зубоврачебной практике, а также при приготовлении некоторых мазей, повязок и т. д.

Хлористый этил  $C_2H_5Cl$  получают обычно из винного спирта при действии  $HCl$  в момент выделения. Хлористый этил при обычных условиях газ, т. кип.  $+12^\circ C$ . При сравнительно небольшом охлаждении хлористый этил превращается в жидкость, которая при обычной температуре кипит, поглощая большое количество теплоты. Это свойство его используется в медицине для получения местного обезболивания (анестезии) при небольших операциях.

Дихлордифторметан  $CCl_2F_2$ , известный под названием фреона 12, в обычных условиях представляет собой газ без вкуса и запаха; т. кип. —  $30^\circ C$ . Широко применяется в холодильной технике вследствие весьма большой инертности и неядовитости.

По сравнению с алифатическими углеводородами более активными являются ароматические углеводороды. Изучена пестицидная активность бензола, толуола, ксилолов, этилбензола, триметилбензолов, кумола, цимола, пентаметил- и гексаметилбензолов, дигидронафталина, нафталина, метил- и полиметилнафталинов, дифенила, дифенилметана, антрацена, дигидроантрацена, фенантрена и многих других. Бензол, толуол и ксилолы довольно активны по отношению к личинкам первого возраста комаров. Гомологи бензола предложены для пасынкования томатов. Многие ароматические углеводороды широко используются в качестве растворителей для большого числа пестицидов, в частности хорошим растворителем является ксиллилметилфенилметан.

В качестве пестицидных препаратов некоторое применение находят нафталин и дифенил (бифенил). Нафталин используется как противомольное средство и как фумигант для зерна.

Скипидар широко применяется в технике в качестве ценного растворителя. В медицине иногда применяют скипидар для втирания в кожу как раздражающее вещество при некоторых простудных заболеваниях.

Особенно важно значение скипидара, или, точнее, содержащегося в нем пинена, для синтеза камфары.

Пестицидные свойства нефтяных масел известны уже давно, и они одни из первых стали использоваться в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями растений и сорняками. Так, сырая нефть была применена для защиты растений от вредителей еще в 1778 г., а керосин начал использоваться с 1865 г. как средство для борьбы со щитовками на апельсинах. Достаточно широко применение находят нефтяные масла и в настоящее время; продолжают исследования возможностей применения их в сельском хозяйстве.

В качестве пестицидов нефтепродукты используются в сельском хозяйстве в следующих основных направлениях: 1) для летнего опрыскивания плодовых деревьев (летние масла); 2) для борьбы с зимующими стадиями вредителей плодовых и декоративных растений (зимние масла); 3) как растворители для различных инсектицидных, фунгицидных и гербицидных эмульгирующихся концентратов и для приготовления растворов, используемых методом ультрамалообъемного опрыскивания; 4) как растворители инсектицидов и антисептиков, предназначенных для борьбы с вредными насекомыми в бытовых условиях и для защиты неметаллических материалов; 5) как гербициды в посевах моркови.

Наиболее фитонцидными компонентами нефтяных масел являются ароматические и непредельные углеводороды, при окислении которых кислородом воздуха образуются кислоты, обладающие высокой токсичностью для растений. Алканы и циклоалканы, входящие в состав нефтепродуктов, медленно окисляются кислородом воздуха, поэтому фитонцидность их невелика.

Многие соединения, входящие в состав каменноугольных масел, обладают не только инсектицидным и гербицидным, но и фунгицидным действием, поэтому они применяются для защиты древесины и некоторых других материалов от разрушения микроорганизмами.

Препараты на основе каменноугольных масел, например креолин, с добавками инсектицидов, или без них, находят применение для борьбы с чесоткой овец.

Галогенпроизводные ациклического ряда значительно более токсичны для насекомых, микроорганизмов, растений и животных, чем соответствующие углеводороды. Токсичность галогеналканов возрастает в

ряду: фторалканы < хлоралканы < бромалканы < иодалканы. С увеличением молекулярной массы галогеналканов токсичность их повышается. Исключение составляют производные метана, которые по токсичности превосходят все другие соединения этого класса. Галогеналканы разветвленного строения менее токсичны, чем галогеналканы той же молекулярной массы с нормальным строением углеродной цепи.

С увеличением числа атомов галогена в метилгалогенидах токсичность этих соединений для насекомых понижается, тогда как для производных гомологов метана инсектицидность несколько возрастает.

Фунгицидная активность галогеналканов возрастает при переходе от моно- к полигалогенпроизводным и при увеличении молекулярной массы соединений, но до некоторого предела. У галогеналкенов фунгицидная активность выше, чем у галогеналканов, галогензамещенные диены и триены еще более активны. В качестве фумигантов для борьбы с вредителями запасов широко используются метилбромид, 1,2-дихлорэтан, 2-метил-3-хлорпропен-1, 1,2-дибромэтан и др. Для борьбы с нематодами применяют смесь 1,2-, 1,3-дихлорпропанов с 1,2- и 1,3-дихлорпропенами (препарат ДД), 2,3-дибром-1-хлорпропан (немагон) и некоторые другие, а для борьбы с филлоксерой виноградной лозы - гексахлорбутadiен (1,1,2,3,4,4-гексахлорбутadiен-1,3). Значительным фунгицидным действием обладает 1,2-дибром-1,1-5-трихлорпентан (бромтан), предложенный в качестве антисептика для неметаллических материалов и почвенного фунгицида.

Для лечения домашних животных от грибковых и бактериальных заболеваний рекомендован препарат на основе моно- и дихлоралканов с 3—18 атомами углерода, а некоторые галогенриены могут служить в качестве ювеноидов.

1,2-Дихлорпропан является составной частью препарата ДД, применяемого для борьбы с корневыми нематодами путем фумигации почвы. Входит также в состав препарата дауфум ЕВ-5 (7,2 % 1,2-дибромэтана, 29,5 % 1,2-дихлорпропана и 63,6 % тетраоксида углерода).

Гексахлорбутadiен применяется для борьбы с филлоксерой виноградной лозы.

В ряду галогенпроизводных ароматических углеводородов изучены пестицидные свойства очень большого числа соединений, в том числе фтор-, хлор-, бром- и йодпроизводных бензола, толуола, ксилолов.

Фунгицидная активность галогенпроизводных бензола также зависит от природы, числа и положения атомов галогенов в молекуле. У хлорбензолов она возрастает от моно- к гексахлорбензолу. Последний является довольно активным избирательным фунгицидом и находит практическое применение в качестве протравителя семян злаков (в смеси с другими фунгицидами) против головни.

Наибольшее распространение пестициды получили после Второй мировой

войны. Перед Второй мировой войной в значительных количествах применялись эфиры роданистоводородной кислоты (органические тиоцианаты или роданиды эфиры тиоциановой кислоты, сульфотиоцианаты). Эти соединения, известные под общим названием «летань», в ограниченных количествах применяются еще и сегодня, например в США.

Резкий скачок в развитии защиты растений и борьбы с вредителями произошел в результате открытия инсектицидных свойств 1,2-бис-(4-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтана швейцарским химиком Паулем Мюллером. Это соединение, ставшее позже всемирно известным, под названием ДДТ, было впервые синтезировано австрийцем Отмаром Цайдлером. Вскоре после ДДТ был получен 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан (ГХЦГ). Почти одновременно с ГХЦГ были синтезированы эфиры тиофосфорной кислоты.

При рассмотрении хлорированных углеводов ДДТ часто приводится в качестве примера. Это объясняется тем, что он легко определяется аналитическими методами и поэтому наиболее изучен. Все другие хлорированные углеводороды, за исключением гексахлор-бензола, растворяются в воде лучше, чем ДДТ, и отличаются от него по степени проявления разных свойств, например по способности накапливаться в организме или выделяться с молоком. Так, растворимость линдана в воде примерно в  $10^4$  выше растворимости ДДТ.

Особенно четко различие выражено у метоксихлора - соединения, близкого к ДДТ по структуре.

Хлорорганические инсектициды диенового ряда по способности накапливаться в различных объектах окружающей среды и выделяться из организма с молоком представляют меньшую опасность по сравнению с ДДТ. Однако они превосходят основное соединение ДДТ по острой токсичности.

В конце 60-х годов получил распространение один из хлорорганических инсектицидов с особенно благоприятными свойствами — келеван. Молекула действующего вещества препарата представляет собой хлорированный тетрациклодекановый каркас с клеточной структурой, к которому прикреплены одна гидроксильная группа и один остаток левулиновой кислоты в качестве функциональных групп. Келеван сравнительно быстро разлагается в объектах окружающей среды (почва, вода, урожай сельскохозяйственных культур) и в небольшом количестве накапливается в тканях и органах животных. Используется в качестве заменителя ДДТ, прежде всего, для борьбы с колорадским жуком на картофеле.

К наиболее старым органо-синтетическим фунгицидам и средствам для дезинфекции почвы и протравливания посевного материала относятся полихлорнитробензолы. Пентахлорнитробензол (ПХНБ, хинтоцен) применяется для протравливания семенного картофеля, дезинфекции почвы, против болезней проростков, гнили салата (*Sclerotinia minor*), а также в качестве фунгицидного средства против болезней при хранении капусты.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие углеводороды называются предельными?
2. Радикалы и их номенклатура.
3. В чем заключаются основные положения теории строения органических соединений А.М.Бутлерова?
4. Что такое изомерия? Напишите изомеры гексана.
5. Что называется первичным, вторичным, третичным и четвертичным углеродными атомами?
6. Какие реакции свойственны алканам?
7. Какие углеводороды называются алкенами?
8. Напишите структурные формулы: 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2, 3-метилбутен-1, Изомерами какого углеводорода они являются?
9. В чем заключается правило Марковникова? Напишите уравнение реакции взаимодействия пропена с HCl.
10. Особенности окисления алкенов в нейтральной среде. Напишите уравнение реакции окисления пропена в нейтральной среде.
11. Какие промышленные методы получения полиэтилена Вы знаете?
12. Какие углеводороды называются алкинами?
13. Напишите формулы следующих соединений: 3-метилбутин-1, 3-метилпентин-1.
14. Напишите уравнения реакций присоединения водорода, хлора, хлороводорода к ацетилену. В каком случае нужно использовать правило Марковникова?
15. Напишите уравнение реакции взаимодействия ацетилена с водой. Как называется эта реакция?
16. Напишите уравнение реакции димеризации ацетилена.
17. Какие углеводороды называются алкадиенами?
18. Напишите формулы изомеров пентадиена и укажите типы связи (кумулярованные, сопряженные, изолированные).
19. Напишите уравнения реакций взаимодействия бутадиена-1,3 с хлором и хлороводородом.
20. Напишите уравнение полимеризации изопрена. Как используется полученный полимер в народном хозяйстве?
21. Напишите схему синтеза каучука по Лебедеву.
22. Какие соединения называются циклоалканами?
23. Укажите природный источник циклоалканов.
24. Напишите формулы изомеров циклогексана.
25. Классификация циклических углеводородов.
26. Напишите формулы изомеров ксилола.
27. Какие типы реакций характерны для ароматических углеводородов?
28. На какие группы делятся заместители в бензоле по характеру своего

ориентирующего действия? Приведите примеры реакций.

29. Напишите уравнения реакций нитрования и бромирования бензола.

Укажите условия их проведения.

30. Что такое гексахлоран, как он получается и где применяется?

31. Напишите формулы изомеров дибромбензола и назовите по международной номенклатуре ИЮПАК.

32. Хлороформ, его получение и применение.

33. Напишите схему полимеризации хлоропрена.

34. Напишите схему полимеризации винилхлорида.

## СПИРТЫ

Спирты можно рассматривать как соединения, образующиеся из углеводородов путем замещения в них одного или нескольких атомов водорода на гидроксил  $-\text{OH}$ .

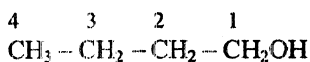
Общая формула спиртов  $\text{R}-(\text{OH})_n$ , где  $n$  - это количество гидроксильных (OH) групп (окси групп), показывающих атомность спиртов.

В зависимости от строения углеводородного радикала (R) спирты могут быть ациклические, или жирного ряда (предельные, например,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$  -этиловый; непредельные  $\text{CH}_2=\text{CHOH}$  - виниловый) и ароматические, где обязательно присутствует в молекуле бензольное ядро  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$  - бензиловый спирт.

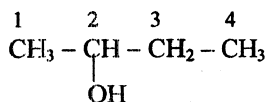
Кроме этого, разновидностью спиртов являются циклические спирты, например холестерол. Это производное углеводорода циклопентан пергидрофенантрена (конденсировано три кольца циклогексана и циклопентан), играющее важную биологическую роль в жизнедеятельности организма.

Количество гидроксильных групп определяет атомность спирта. Они бывают: одноатомные (алкоголи), двухатомные (гликоли), трехатомные (глицерин) и многоатомные. Например:  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$  - одноатомный,  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$  - двухатомный,  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$  - трехатомный.

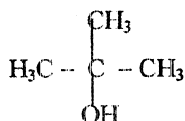
В зависимости от того, при каком атоме углерода - первичном, вторичном или третичном - находится гидроксил, различают соответственно первичные, вторичные и третичные спирты.



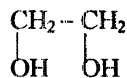
бутанол-1 (первичный), или  
бутиловый (масляный) спирт



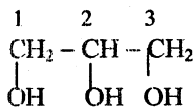
бутанол-2, вторичный  
бутиловый спирт



2-метилпропанол-2;  
третичный изо-  
бутиловый спирт



этандиол-1,2  
(гликоль)



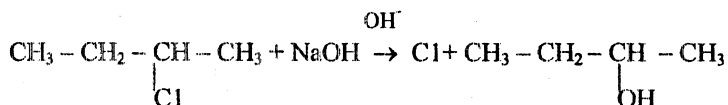
пропантриол-1,2,3;  
трехатомный спирт  
(глицерин)

По международной номенклатуре ИЮПАК названия спиртов производят от названий соответствующих углеводородов (ациклические спирты), прибавляя окончание «ол» и указывая местоположение гидроксильной группы. Часто спирты называют по углеводородному радикалу, например, этиловый, метиловый, пропиловый и т.д.

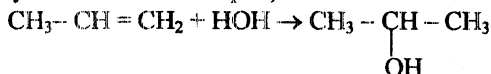
Для облегчения освоения номенклатуры спиртов и их химических свойств вспомните гомологический ряд предельных углеводородов и посмотрите схему «Основные классы органических соединений» (см. Приложение).

Необходимо изучить способы получения спиртов:

а) при действии раствора щелочи на галогенопроизводные углеводородов:



б) при действии воды на этиленовые углеводороды (при нагревании в присутствии катализаторов):



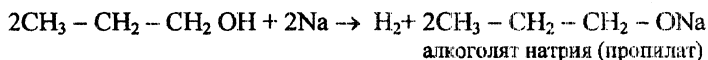
По месту разрыва двойной связи присоединяются составные части воды H и OH, причем атом водорода присоединяется к углероду наиболее гидрированному, т.е. более насыщенному водородом (правило Марковникова). Из других способов можно привести омыление сложных эфиров, восстановление альдегидов и кетонов.



Помните, что согласно теории А.М.Бутлерова, химические свойства органических соединений зависят от характера их строения. Так, химические свойства спиртов определяются функциональной группой OH.

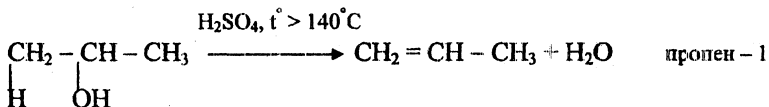
Имейте в виду то обстоятельство, что в спиртах диссоциация на ионы практически отсутствует. Спирты являются нейтральными соединениями. Химические свойства спиртов разнообразны. Например:

1. Замещение атома водорода гидроксила на металл (образование алкоголятов, гликолятов, глицератов, сахаратов):

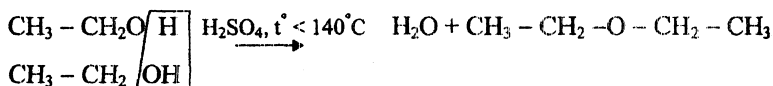


2. При дегидратации спиртов в зависимости от условий реакции могут образоваться:

а) Алкены (внутримолекулярная дегидратация)



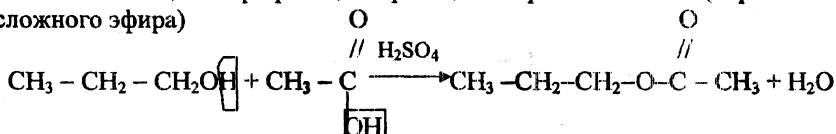
б) простые эфиры (межмолекулярная дегидратация)



этиловый спирт  
(этанол)

диэтиловый эфир  
(простой эфир)

3. Реакция этерификации - реакция спирта с кислотой (образование сложного эфира)

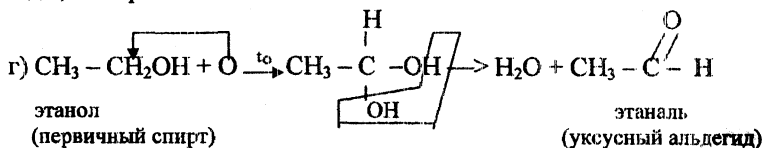


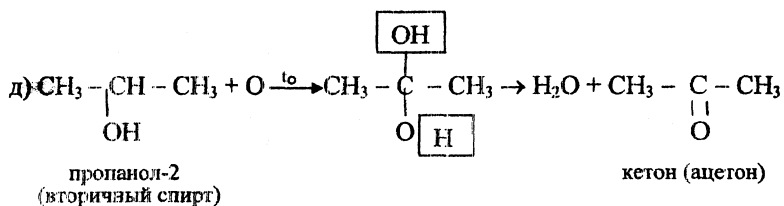
пропиловый спирт  
(пропанол-1)

уксусная  
кислота

уксусно-пропиловый  
эфир (сложный эфир)

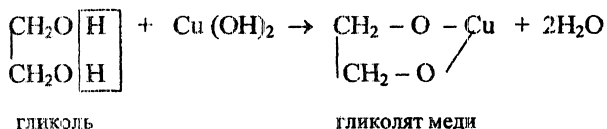
Следует знать, что при окислении первичных спиртов образуются альдегиды, а вторичных - кетоны:





Реакция окисления спиртов сводится к дегидрированию, т.е. отщеплению двух атомов водорода от молекулы спирта: один атом водорода отщепляется от гидроксильной группы, а другой - от углерода, с которым связана гидроксильная группа. Освободившиеся валентности углерода и кислорода взаимно насыщают друг друга, в результате образуется двойная связь между углеродом и кислородом.

Химические свойства двух-, трех- и многоатомных спиртов сходны со свойствами одноатомных спиртов, но есть и некоторые отличия: гликоли, глицерины и многоатомные спирты реагируют с гидроксидом меди (II), образуя соответственно гликоляты, глицераты и сахараты меди. Например:



Аналогично идет реакция с глицерином и другими многоатомными спиртами. Эта реакция является качественной на многоатомные спирты. Надо знать, что ароматические углеводороды образуют два типа гидроксилпроизводных: ароматические спирты и фенолы. Ароматическими спиртами называют соединения, в которых один или несколько атомов водорода боковой цепи арена замещены гидроксильными группами.

Биологическая активность спиртов возрастает при переходе к непредельным соединениям; аллиловый спирт нашел некоторое практическое применение для борьбы с сорной растительностью. Более активны непредельные галогенсодержащие спирты. Одни из них оказывают фунгицидное, а другие инсектицидное действие. Среди непредельных спиртов и их эфиров с уксусной кислотой найдено большое число феромонов различных насекомых, некоторые из них применяют для учета зараженности или для дезориентации с целью уменьшения популяции. Широким спектром действия обладают двух-, трех- и многоатомные спирты. В качестве регуляторов роста растений предложены этиленгликоль и его

эфиры и другие алкандиолы. Средствами для отпугивания комаров могут служить 2,5-диметилгександиол-2,5 и эфиры триэтиленгликоля и пропиленгликоля. Отмечено, что различные производные глицерина проявляют фунгицидную, гербицидную и росторегулирующую активность.

В качестве репеллента кровососущих насекомых некоторое применение нашел 2-этилгександиол-1,3.

У ароматических спиртов пестицидная активность, как правило, выше, чем у алифатических. Для борьбы с нежелательной растительностью предложены замещенные в ядре бензиловые спирты, а также их эфиры с различными кислотами, содержащие в ароматическом радикале галогены, алкил- и нитрогруппы.

Из высших (твердых) спиртов наибольшее значение имеют цетиловый спирт  $C_{16}H_{33}OH$  (цепь его не разветвлена), входящий в виде сложного эфира в состав спермацета, и мирициловый спирт  $C_{31}H_{63}OH$ , входящий в виде сложного эфира в состав пчелиного и растительного воска. Инозит — витамин, необходимый для жизнедеятельности некоторых видов животных.

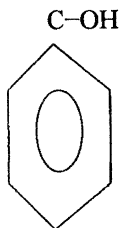
### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое спирт? Укажите, какие бывают спирты в зависимости от числа гидроксильных групп.
2. Напишите формулы первых пяти представителей гомологического ряда предельных одноатомных спиртов, назовите их, укажите виды изомерии.
3. Приведите примеры первичных, вторичных, третичных спиртов и объясните, чем они отличаются друг от друга.
4. Напишите формулы: бутанол-1, бутанол-2.
5. Напишите уравнения реакций окисления первичного и вторичного спиртов.
6. Напишите уравнение реакции образования эфира из пропанола-2 и бутанола-1.
7. Напишите уравнения реакций получения алкоголята, гликолята, глицерата.
8. Напишите уравнение реакции взаимодействия уксусной кислоты с этиловым спиртом.

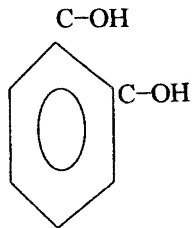
### ФЕНОЛЫ

Соединения, у которых гидроксильной группой замещены один или несколько атомов водорода бензольного ядра, называются фенолами.

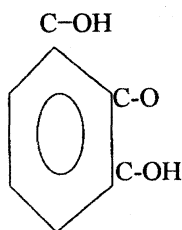
Число гидроксильных групп определяет атомность фенола.



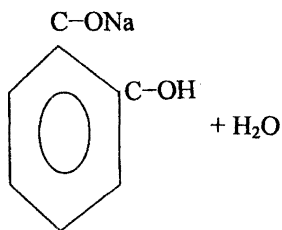
одноатомный фенол



двухатомный фенол  
(пирокатехин), ортоизомер



метаизомер (резорцин)

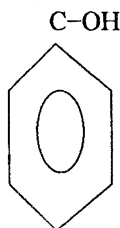


параизомер (гидрохинон)

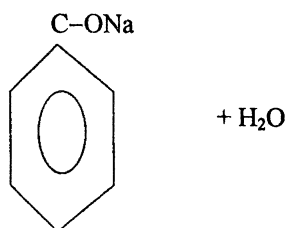
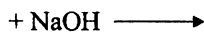
Кроме этого, бывают трехатомные фенолы: симметричные, несимметричные и рядовые.

Ароматические спирты - нейтральные соединения, для них характерны реакции, аналогичные спиртам жирного ряда.

В отличие от ароматических спиртов, фенолы обладают выраженными кислотными свойствами, из-за влияния π-электронов бензольного ядра на группу -OH. В связи с этим фенолы образуют феноляты при действии щелочей, а не только щелочных металлов.



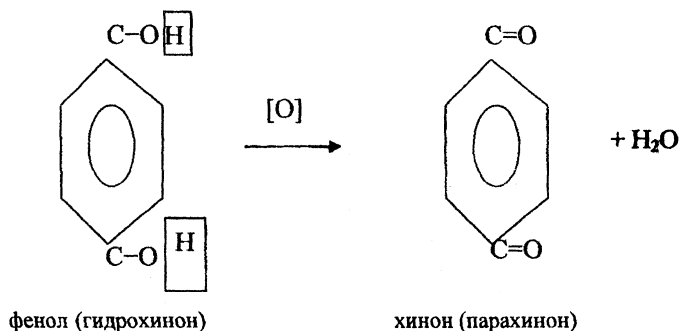
фенол



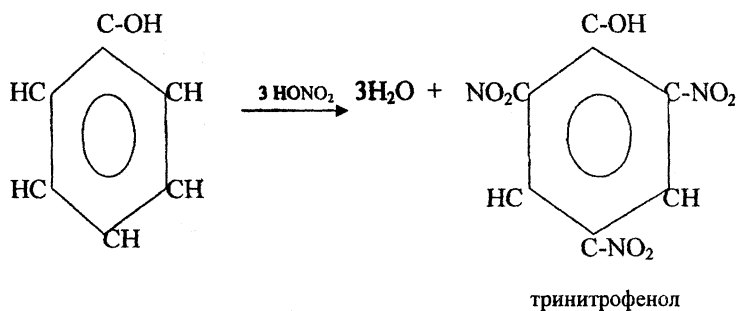
фенолят натрия



Двухатомные фенолы легко окисляются в хиноны и используются как восстановители (например, в фотографии).



Фенолы способны вступать в реакции замещения атомов водорода бензольного ядра (реакции галогенирования, нитрования, сульфирования).



Реакция замещения проходит в орто- и паразположениях.

Многие алифатические простые эфиры оказывают сильное наркотическое действие как на позвоночных, так и на насекомых. Однако токсичность предельных алифатических эфиров для насекомых и микроорганизмов относительно мала. Она возрастает при введении в молекулу простого эфира галогенов и других заместителей.

В качестве инсектицидов предложены пропинилбензиловые эфиры, а также арилалкиловые эфиры, содержащие на конце цепи трихлорметильную или дихлораллильную группу. Как инсектициды и акарициды, изучаются эфиры гликолей и дигидроксибензолов, многие из них также проявляют активность типа активности ювенильных гормонов.

Высокую биологическую активность проявляют диарилловые эфиры, содержащие различные заместители в ароматических радикалах. Среди них найдены акарициды и инсектициды, фунгициды и гербициды, дефолианты.

Физиологическая активность фенолов значительно выше, чем спиртов. Фенолы проявляют более сильные инсектицидные, фунгицидные,

бактерицидные и гербицидные свойства. Активность их возрастает при введении в ароматический радикал различных заместителей, например, галогена, нитро- и алкильного остатка.

Высокой инсектицидной активностью обладают фенолы, содержащие нитрогруппу, причем максимальную активность проявляют динитрофенолы, введение третьей нитрогруппы снижает инсектицидность соединения. Особенно активны алкилдинитрофенолы.

Бензилфенолы при введении в пищевые приманки вызывают стерилизацию самцов комнатной мухи и комаров, розового коробочного червя хлопчатника и мясной мухи. Алкил- и арилфенолы не только проявляют инсектицидное и стерилизующее действие, но и могут быть репеллентами, а также фунгицидами и бактерицидами.

Фенолы – антисептики. Растворы фенола в воде называются карболовой кислотой и применяются для дезинфекции и борьбы с вредителями сельского хозяйства.

Производные фенолов представляют собой первый отдельный класс химических веществ, в который входят как первые органо-синтетические гербициды, так и современные препараты. Все они характеризуются высокой токсичностью для теплокровных животных, что для гербицидов нехарактерно. Фитотоксическое действие динитроалкилфенолов было замечено при использовании их в качестве инсектицидных средств для зимнего опрыскивания.

Механизм действия производных фенолов в организме теплокровных животных основан на хорошей резорбции их через желудочно-кишечную слизистую оболочку, легкие и интактную кожу. Пентахлорфенол — давно известное в агрохимии соединение, обладающее широким спектром биоцидного действия. В литературе называют его фунгицидом, средством для защиты древесины, моллюскоцидом, бактерицидом, почвенным гербицидом и даже средством для химического уничтожения ботвы картофеля.  $LD_{50}$  акута пентахлорфенола находится в пределах от 30 до 200 мг/кг в зависимости от вида подопытного животного. Следует отметить особенно сильную токсичность пентахлорфенола для рыб.

Современными представителями гербицидов из класса производных фенолов являются йод- или бромсодержащие соединения - иоксинил и бромксинил. Эти гербициды применяются только в особых случаях, например для уничтожения злостных сорных растений в посевах зерновых культур. Оба гербицида характеризуются необычайно высокой токсичностью. Их  $LD_{50}$  равна примерно 100-200 мг/кг в зависимости от вида подопытного животного.

К современным производным фенолов следует отнести эфиры фенолов.

В медицинской практике в качестве слабительных средств часто пользуются препаратами (настойками, отварами и т. д.) из алоэ, ревеня, крушины, листьев сенны и т. д. Действующими веществами этих растений, как оказалось, являются производные антрахинона, а именно - замещенные ди- и

триоксиантрахинонов, содержащиеся в растениях частью в свободном виде, частью в виде эфиров и гликозидов. Пикриновая кислота широко применяется как взрывчатое вещество в свободном состоянии и в виде солей калия и аммония, а также как красящее вещество. Она применяется при лечении ожогов.

Адреналин, или метиламиноэтанолпирокатехин, образуется в надпочечниках и является гормоном, обладающим способностью сужать кровеносные сосуды. Его часто применяют в качестве кровоостанавливающего средства. Получают его из надпочечников, а также синтетически из пирокатехина.

Резорцин гораздо менее ядовит, чем пирокатехин и гидрохинон, в связи с чем применяется в медицине как антисептическое средство (например, в виде мазей).

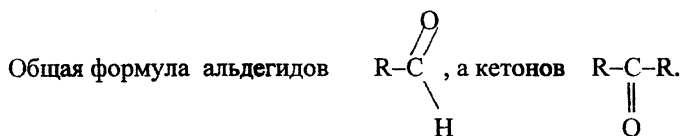
Подобно фенолам нафтолы обладают дезинфицирующими свойствами.  $\alpha$ -Нафтол вследствие своей ядовитости не находит применения в медицине, но  $\beta$ -нафтол применяется как дезинфицирующее средство, при лечении кишечных заболеваний.  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтол в больших количествах применяются при производстве красителей.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В чем различие в строении и химических свойствах фенолов и ароматических спиртов?
2. Напишите все изомеры двухатомного фенола и уравнение реакции восстановления хинона в гидрохинон.
3. Напишите все изомеры трехатомного фенола.
4. Какие химические реакции свойственны одноатомным фенолам?
5. Какие производные фенола применяются в сельском хозяйстве?
6. В чем выражается взаимное влияние гидроксила и бензольного ядра в молекуле фенола?

## АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ (КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОКСОСОЕДИНЕНИЯ)

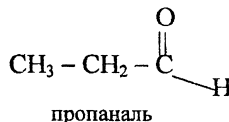
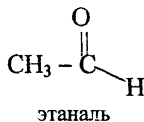
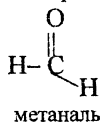
Это продукты окисления спиртов: альдегиды образуются при окислении первичных, а кетоны – вторичных спиртов (см. «Спирты»). Это соединения, содержащие в своем составе карбонильную группу  $\text{>C=O}$ .



Функциональную группу  $\text{C}=\text{O}$  в номенклатуре ИЮПАК называют оксогруппой, а альдегиды и кетоны - оксосоединениями.

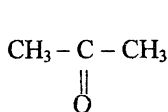
Следует обратить внимание на изучение классификации, гомологических рядов, изомерии и номенклатуры этих соединений.

По номенклатуре ИЮПАК название альдегидов складывается из названия углеводорода, который лежит в основе молекулы, и суффикса «аль». Например:

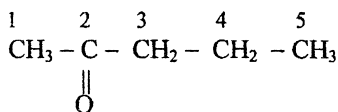


Используются также тривиальные названия: метаналь - муравьиный альдегид, формальдегид; этаналь - уксусный альдегид, ацетальдегид.

В кетонах к названию углеводорода добавляют суффикс «он» и указывают номер атома углерода, который связан с карбонильным кислородом. Кетоны также называют по наименованию радикала (рациональная номенклатура), связанного с карбонильной группой.



пропанон (ацетон)  
(диметилкетон)



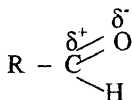
пентанон-2  
(метилпропилкетон)

Кроме окисления спиртов, альдегиды и кетоны можно получить из кальциевых солей карбоновых кислот, из дигалогенпроизводных углеводов и ацетиленовых углеводов.

Химические свойства альдегидов и кетонов определяются присутствием в их молекуле группы  $\text{C}=\text{O}$ .

Необходимо уяснить электронное строение двойной связи карбонильной группы. Эта связь сильно поляризована благодаря высокой электроотрицательности атома кислорода.



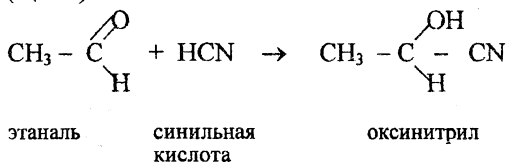
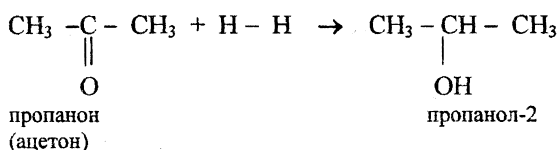
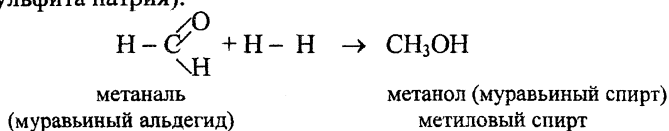


В альдегидах карбонильная группа находится под влиянием связанных с ней углеводородного радикала и водорода  $\text{R} - \overset{\delta^+}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \overset{\delta^-}{\text{O}}$ , а в

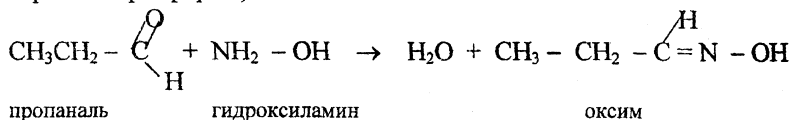
кетонах на карбонильную группу влияют два углеводородных радикала.

Альдегиды вступают в реакции: присоединения, замещения, конденсации и полимеризации. Например:

1. Присоединение (водорода, синильной кислоты, спиртов и гидросульфита натрия).

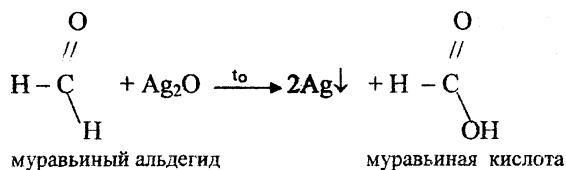


2. Замещение (с гидросиламином, гидразином, аммиаком и пятихлористым фосфором).

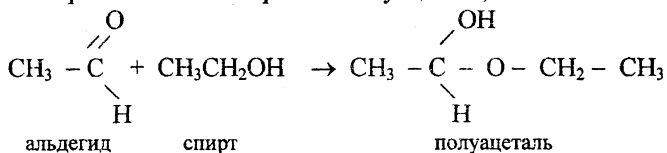


Реакция в альдегидах, кетонах может протекать не только по карбонильной группе, но и в углеводородном радикале.

3. Окисление. В отличие от кетонов альдегиды легко окисляются с образованием соответствующих кислот. В качестве окислителей может быть гидроксид меди (II) (реакция Троммера), аммиачный раствор оксида серебра.

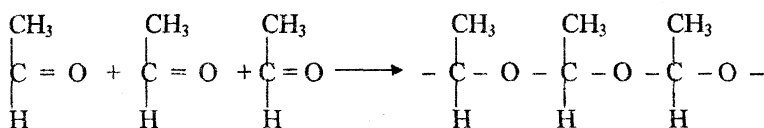


4. Образование со спиртами полуацетала, а с кетонами - полукетала.

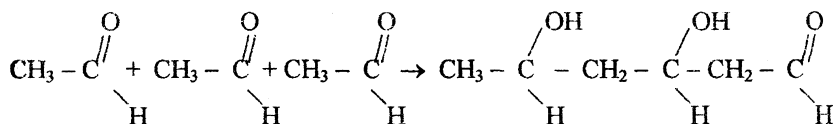


Кетоны окисляются труднее, с использованием сильных окислителей. Как альдегиды, так и кетоны вступают в реакции конденсации. Альдегиды и кетоны полимеризуются.

5. Полимеризация (например, уксусный альдегид).



6. Конденсация



Следует знать, что у альдегидов при конденсации водород уходит от альфа (α) углеродного атома.

После изучения класса альдегидов и кетонов следует сопоставить их химические свойства с учетом положений теории строения органических соединений А. М. Бутлерова. По сравнению со спиртами альдегиды более токсичны для насекомых, бактерий, грибов и высших растений. Так, формальдегид—сильный кишечный яд для насекомых, является также бактерицидом и фунгицидом. Его широко применяют в качестве дезинфекционного средства, для борьбы с мухами и для протравливания семян злаков. Водный 0,10—0,13%-ный раствор формальдегида используют для протравливания семян плесчатых культур.

С введением в молекулу алифатических альдегидов галогенов пестицидная активность, как правило, возрастает. Так, моно- и дихлорацетальдегиды предложены для борьбы со слизеобразованием, а хлораль (трихлорацетальдегид) и его гидрат могут быть использованы в

качестве гербицида. В медицине и ветеринарии хлораль (в виде хлоралгидрата) применяют как снотворное средство.

Пестицидная активность диальдегидов несколько выше, чем альдегидов. В качестве дезинфицирующего средства предложены смеси алифатических альдегидов с диальдегидами. Глутаровый альдегид и его производные проявляют свойства фунгицида и бактерицида.

Некоторые производные оксимов являются антидотами по отношению к ряду гербицидов, применяемых в посевах зерновых, кукурузы, хлопчатника, сахарной свеклы и других культур.

Формальдегид при обычных условиях представляет собой газ с резким неприятным («острым») запахом, хорошо растворимый в воде; 40%-ный водный раствор формальдегида, называемый формалином, широко применяется в медицинской и в ветеринарной практике.

Применение формальдегида основано на его способности свертывать белки. Свертываются от формальдегида и белковые вещества бактерий, что обуславливает их гибель.

Одно из важнейших применений формальдегида — использование с целью дезинфекции, т. е. уничтожения болезнетворных микроорганизмов. Парам формалина (при его кипячении) окуривают дезинфицируемые помещения, растворами формальдегида обрабатываются руки хирургов, хирургические инструменты и т. д. Растворы формальдегида применяют для консервирования (сохранения) анатомических препаратов.

Большие количества формальдегида используются в синтезе пластмасс. Пестицидная активность простейших кетонов значительно меньше, чем активность соответствующих альдегидов. Среди непредельных алифатических кетонов найдены вещества, обладающие свойствами феромонов и ювеноидов, нарушающих метаморфоз ряда насекомых. Метилнионилкетон оказывает репеллентное действие.

Галогенирование кетонов значительно повышает физиологическую активность соединений.

Камфара является кетоном, по углеродному скелету близкому терпенам. Наиболее часто камфара применяется в качестве сердечного средства, обычно в виде растворов в масле — *Oleum camphorae*, а также как отхаркивающее и раздражающее средство.

Хиноны обладают значительно более высокой пестицидной активностью, чем альдегиды и кетоны.

Бензохиноны проявляют относительно невысокое фунгицидное действие, но при введении в бензольное кольцо галогенов, углеводородных радикалов, амино- и ациламиногрупп активность соединений значительно возрастает.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Напишите уравнение реакции получения альдегида и кетона из соответствующих спиртов.
2. Назовите по систематической номенклатуре ИЮПАК уксусный альдегид и ацетон.
3. Какие общие и отличительные признаки имеют альдегиды и кетоны в строении и химических свойствах?
4. Приведите примеры реакций полимеризации и конденсации альдегидов.
5. Напишите уравнения реакций присоединения у альдегидов и кетонов.
6. Напишите уравнения реакций окисления капронового альдегида и диэтилкетона до соответствующих кислот.
7. Почему реакция окисления аммиачным раствором оксида серебра (I) является качественной реакцией на выявление альдегидов?

## КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновые кислоты характеризуются присутствием в их молекуле одной или нескольких карбоксильных групп  $-\text{COOH}$ .

Их можно рассматривать как производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода в молекуле замещены на карбоксил ( $\text{COOH}$ ).

Классификация карбоновых кислот:

1. По характеру углеводородного радикала:

- а) ациклические или жирного ряда (**предельные** или **непредельные**)

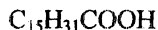
предельные



муравьиная  
кислота



пропионовая  
кислота

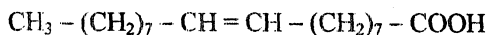


пальмитиновая  
кислота

непредельные

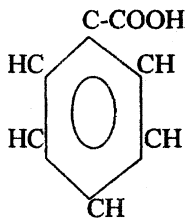


акриловая кислота



олеиновая кислота

- б) ароматические кислоты



**бензойная кислота**

2. По количеству карбоксильных групп:

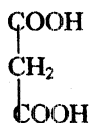
а) одноосновные (содержат одну карбоксильную группу)

Низкомолекулярные (низшие)	Высокомолекулярные (высшие)		
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}-\text{C} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	муравьиная	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	олеиновая
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	уксусная	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	линолевая
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	пропионовая	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$	линоленовая
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	масляная	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	пальмитиновая
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	валериановая	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	стеариновая
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	капроновая		

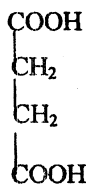
б) двух- и трехосновные кислоты



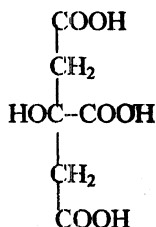
щавелевая  
кислота



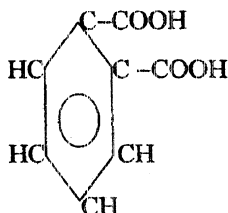
малоновая  
кислота



янтарная  
кислота



лимонная  
кислота



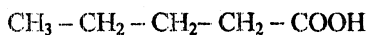
ортофталевая кислота (ортоизомер)

Номенклатура:

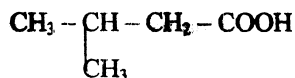
1. Тривиальная: янтарная, глутаровая, уксусная и т. д.
2. ИЮПАК – суффикс “овая кислота” обозначает карбоксильную группу.  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  – этановая кислота.

Изомерия:

1. Изомерия углеводородного радикала

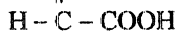
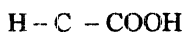


валериановая  
кислота



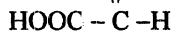
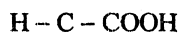
изовалериановая  
кислота

2. Карбоновые кислоты с двойной связью в углеводородном радикале имеют геометрическую изомерию:



цис-изомер  
малеиновая кислота

(«старшие» группы по одну сторону от плоскости, проходящей через двойную связь)



транс-изомер  
фумаровая кислота

(«старшие» группы по разные стороны от плоскости, проходящей через двойную связь)

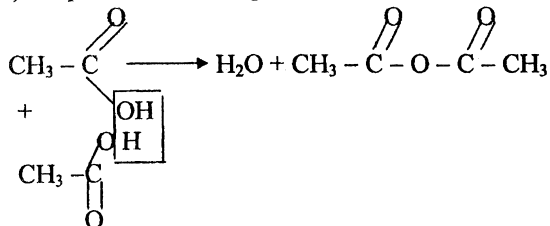
Карбоновые кислоты могут быть получены окислением спиртов, альдегидов и кетонов, гидролизом сложных эфиров и др.



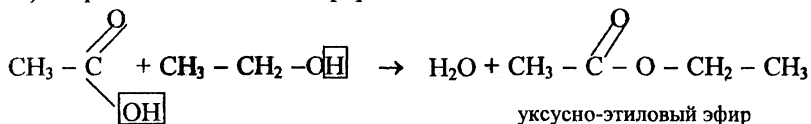
электроотрицательности оттягивает электронную плотность и делает эту кислоту сильной.

Кислоты проявляют некоторое сходство со свойствами спиртов: вступают в реакцию с пятихлористым фосфором ( $PCl_5$ ), дегидратируются, образуя соединения ангидридного типа

а) Образование ангидридов

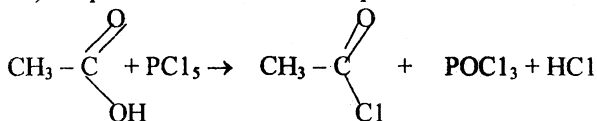


б) Образование сложных эфиров



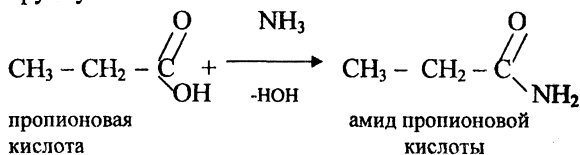
Процесс образования сложных эфиров называется этерификацией.

в) Образование галогенангидридов

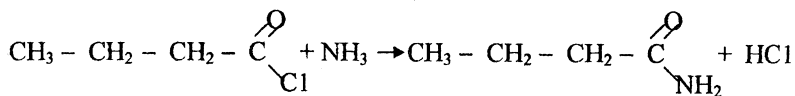


Галогенангидриды широко используются в органических синтезах, так как входящий в их состав галоген обладает большой подвижностью и легко замещается.

Карбоновые кислоты могут вступать в реакции с аммиаком. При этом происходит замена гидроксильной группы карбоксила на аминогруппу:

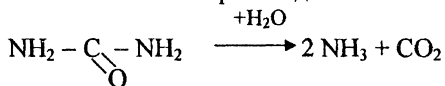


Часто для получения амидов используют галогенангидриды кислот.





Необходимо особо обратить внимание на полный амид угольной кислоты – мочевины. Мочевина – конечный продукт азотистого обмена в организме человека и животных. Она широко применяется в сельскохозяйственном производстве. Мочевина способна гидролизоваться.

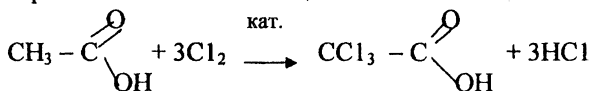


мочевина

аммиак

Согласно теории А. М. Бутлерова, химические свойства кислот складываются не только из свойств по карбоксилу  $\left[ \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right]$ , но и свойств углеводородного радикала.

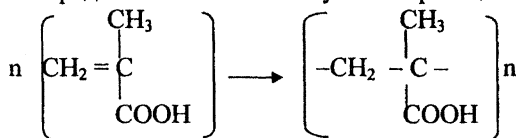
Образование галогензамещенных кислот



уксусная к-та

трихлоруксусная к-та

Непредельные кислоты вступают в реакцию полимеризации

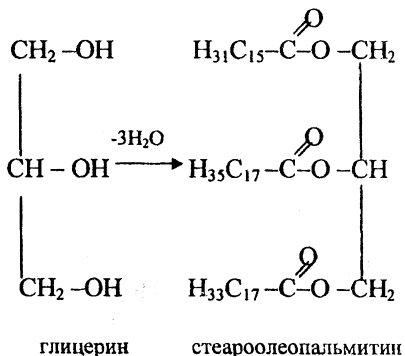
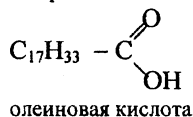
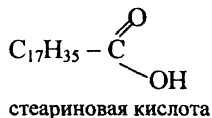
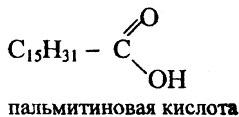


метакриловая кислота

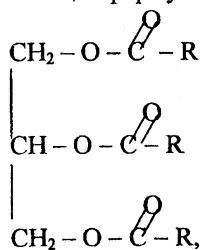
полиметакрилат

По непредельной (двойной) связи кислоты могут вступать в реакции гидрогенизации (присоединение водорода), гидратации, подвергаться умеренному окислению с образованием гликолей, по месту разрыва связей присоединять галогены.

Сложные эфиры глицерина и, главным образом, высокомолекулярных жирных кислот (стеариновая, пальмитиновая, олеиновая и др.) называются жирами (триглицериды). При этом название жира складывается из названий входящих в него кислот.



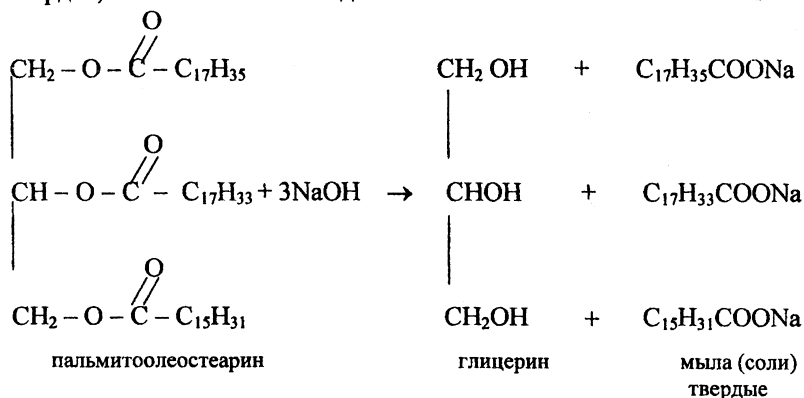
Общая формула триглицеридов построена следующим образом



где R является остатком жирных кислот. Все природные жиры содержат остаток спирта – глицерина.

Различие между жирами связано со строением входящих в молекулу жира кислот (это в основном C – C). Чем больше в жире остатков предельных кислот, тем жир тверже. Растительные жиры (масла) характеризуются наличием в молекуле триглицеридов большого содержания непредельных кислот (олеиновая, линолевая, линоленовая и др.). Поскольку глицериды являются сложными эфирами, то они могут подвергаться гидролизу (реакция, обратная образованию глицерида). При этом образуются глицерин и свободные кислоты (см. образование триглицеридов).

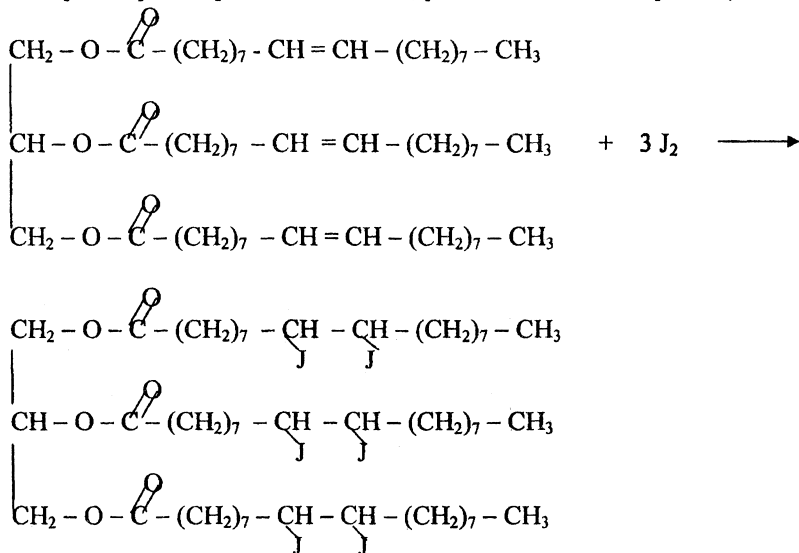
Если гидролиз вести в присутствии щелочей (омыление), можно получить не кислоты, а их соли, которые называются мылами: натриевое мыло твердое, а калийное мыло жидкое.



Калиевые соли указанных и других кислот также называются мылами, но агрегатное их состояние будет жидкое.

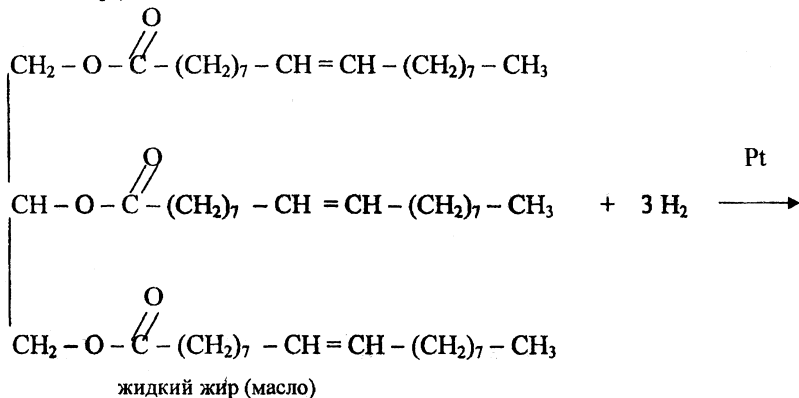
Кратные связи в остатках непредельных кислот, входящих в молекулы жира, способствуют легкой окисляемости таких триглицеридов и способности их к реакциям присоединения. На этом основаны методики

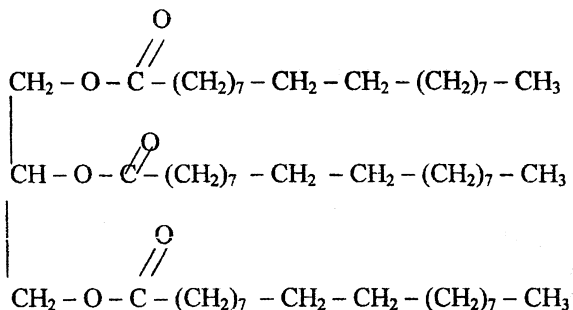
количественной и качественной оценки непредельности жира (реакции окисления раствором перманганата калия, реакции с йодом и бромом).



Процесс присоединения водорода по месту непредельных связей в остатках кислот, входящих в молекулу жира, называется гидрогенизацией (гидрированием) жира.

Целью гидрогенизации является превращение дешевых жидких (непредельных) жиров в твердые (предельные). Таким образом путем гидрогенизации получают маргарин из растительных масел (соевое, хлопковое и др.).





твёрдый жир

В пищевой промышленности и сельскохозяйственном производстве особо необходимо иметь в виду такое свойство жиров, как прогоркание. Оно бывает двух видов: окислительное и гидролитическое. При окислительном прогоркании происходит образование низкомолекулярных альдегидов и кетонов, дающих неприятный запах и вкус. Гидролитическое прогоркание характеризуется действием ферментов на жир, следствием этого является выделение жирных кислот. При этом, если кислоты низкомолекулярные (например, масляная), то жир приобретает также неприятный запах и вкус.

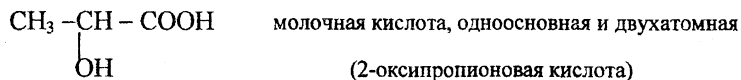
Свойством жидких жиров (растительные масла) является их способность в процессе окислительной полимеризации на воздухе образовывать эластичные прочные пленки. Это их свойство широко используется как в производстве, так и быту.

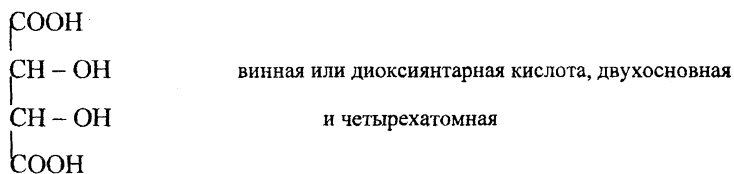
## ОКСИКИСЛОТЫ И ОКСОКИСЛОТЫ

Оксикислотами называют соединения, в которых кроме карбоксильной группы имеется гидроксил (оксигруппа).

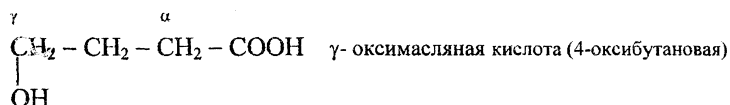
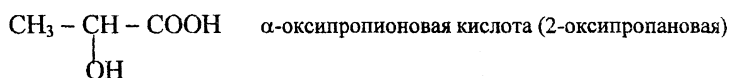
В связи с тем, что в составе молекул оксикислот имеются спиртовая и карбоксильная группы, введены понятия основность и атомность. Основность оксикислоты определяется числом карбоксильных групп, атомность - числом гидроксильных.

Например:

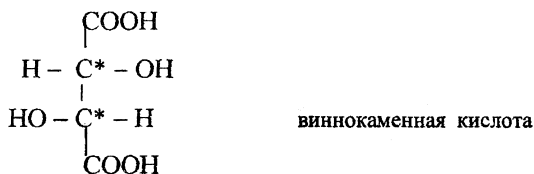
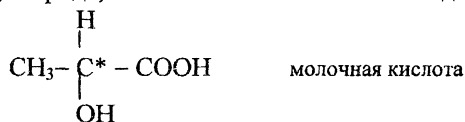




В зависимости от положения спиртовой группы по отношению к карбоксильной среди одноосновных кислот различают  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ - и т.д. оксикислоты. Название оксикислот производят от названия соответствующих карбоновых кислот с приставкой "окси" и указанием положения гидроксильной группы. Например:



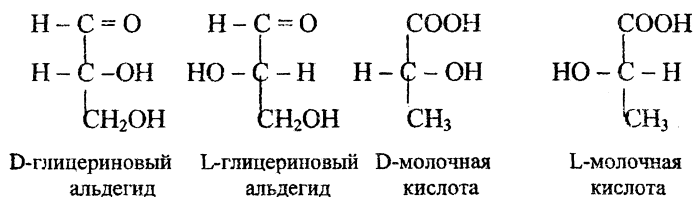
Следует знать названия греческих букв: альфа, бета, гамма, дельта и др., которыми обозначаются углеродные атомы по отношению к карбоксильной группе. В молекулах оксикислот часто встречается асимметрический атом углерода, что является причиной оптической активности этих соединений. Асимметрический атом - это такой углеродный атом, у которого все четыре связи заняты различными заместителями. Так, в молочной кислоте - один асимметрический атом углерода, а в виннокаменной кислоте - два асимметрических атома.



\* асимметрические атомы обозначаются звездочкой.

Необходимо запомнить, что оптически активные вещества всегда существуют в виде двух стереоизомеров (зеркальных). Оптические изомеры одинаковы по физическим и химическим свойствам и отличаются только отношением к плоскополяризованному свету. При этом один изомер вращает поляризованный луч направо (правовращающий) и обозначается (+). Другой изомер поворачивает луч налево (левовращающий) и обозначается (-). Эти изомеры называют антиподами (зеркальными изомерами).

Сравнивая формулы оптически активных соединений со стандартом - глицериновым альдегидом, имеющим расположение групп у асимметрического центра, можно определить конфигурацию соединения (т.е. отнести изомер к D- или L- ряду):



Поскольку в молекулах оксикислот имеются спиртовая и карбоксильная группы, они во многом сходны по химическим свойствам с этими классами органических соединений. Этому следует придерживаться и при характеристике химических свойств оксикислот (кетокислоты и альдегидокислоты). Зная химические свойства, характерные для спиртов, кетонов, альдегидов и карбоновых кислот, можно сравнительно легко дать характеристику химических свойств оксикислот (спиртокислоты) и оксикислот. Необходимо запомнить структурные формулы следующих оксикислот: молочная, яблочная, винная, лимонная; оксикислот - пировиноградная, щавелевоуксусная, ацетоуксусная,  $\alpha$ -кетоглутаровая.

Низшие предельные алифатические кислоты обладают бактерицидной активностью. Некоторые из них нашли практическое применение, например, муравьиная и пропионовая кислоты используются для консервации кормов. Фунгицидные и бактерицидные свойства проявляют также смеси пропионовой, масляной и изомасляной кислот, а также их кальциевые, натриевые и аммонийные соли. Их применяют для обработки фуражного зерна и силосной массы.

Значительно более высокой биологической активностью обладают непредельные алифатические кислоты, среди которых обнаружены аттрактанты, фунгициды, регуляторы роста растений.

Непредельные кислоты  $C_{12}-C_{14}$  с одной двойной связью, а также олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты входят в состав феромонов

нескольких видов насекомых. Сахарные и уруновые кислоты обладают фунгицидными и бактерицидными свойствами; они активны по отношению к вирусам табачной мозаики и мозаики картофеля.

Сложные эфиры предельных кислот  $C_8-C_{18}$  и многоатомных спиртов, в том числе углеводов, проявляют фунгицидную и инсектицидную активность.

Особый интерес представляют эфиры непредельных карбоновых кислот. Среди них имеются активные компоненты феромонов насекомых - сельскохозяйственных вредителей и аналоги ювенильных гормонов, обладающие инсектицидными свойствами.

## ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Пестицидная активность алифатических кислот резко возрастает при введении в молекулу атомов галогенов.

Важным биологически активным соединением является фторуксусная кислота. В природе она встречается в виде производных, например, фторацетат калия выделен из листьев растения «гиф блаар». Фторуксусная кислота является антиметаболитом, блокирующим синтез кофермента А.

Изучены пестицидные свойства хлорсодержащих алифатических кислот.Mono-, ди- и трихлоруксусные, ди-, три-, тетра- и пентахлорпропионовые, моно-, ди- и трихлормасляные и изомаляные, а также другие хлоралканкарбоновые кислоты обладают гербицидными и рострегулирующими свойствами. Максимальная активность наблюдается у *α*-хлорзамещенных кислот.

Трихлорацетат натрия используется для борьбы с однодольными сорными растениями в различных культурах. Это вещество практически нетоксично для теплокровных животных.

Инсектицидная активность ароматических и жирноароматических карбоновых кислот, галоген- и нитропроизводных и солей со щелочными металлами и аммиаком незначительна. Более выраженными инсектицидными свойствами обладают бензиловые эфиры замещенных бензойных кислот. Высокую акарицидную активность по отношению к растительноядным клещам проявляют 2-фторэтиловые эфиры ароматических кислот, но они весьма токсичны для теплокровных животных. Акарицидной активностью обладают и эфиры дигалогенбензиловой кислоты, некоторые из них получили практическое применение в качестве специфических акарицидов, в том числе для борьбы с варатозом пчел. Имеется сообщение о высокой инсектицидной активности ряда эфиров замещенной коричной кислоты. Репеллентным действием обладают эфиры фталевой кислоты; эфиры изофталевой и терефталевой кислот значительно менее активны.

Ароматические карбоновые кислоты являются более сильными

бактерицидами и фунгицидами, чем алифатические кислоты. Уже первый представитель этого ряда — бензойная кислота проявляет заметную микробиологическую активность, которая возрастает при введении в ароматическое ядро атомов галогена, гидрокси- и нитрогрупп. Наибольшую микробиологическую активность имеют замещенные кислоты, содержащие в ароматическом ядре одновременно галогены и нитрогруппы, а также галогены и гидроксигруппы. Все галогенгидроксibenзойные кислоты по микробиологической активности превосходят соответствующие бензойные и галогенбензойные кислоты. Изучены фунгицидные свойства большого числа амидов и анилидов бензойной и замещенных бензойных кислот, среди них найдены весьма активные соединения.

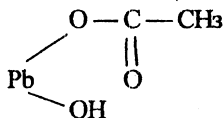
Уже давно известное в органической химии металлсодержащее соединение фенилмеркурацетат длительное время применялось для опрыскивания перед цветением и является одним из наиболее эффективных протравливающих средств и куративных фунгицидов против парши яблони.

Органические соединения олова применяются в различных отраслях техники. Вместе с тем они имеют очень широкий биоцидный спектр действия. Эти соединения используют главным образом как фунгициды и бактерициды, но применяются они также в качестве антигель-минтиков, нематоцидов, гербицидов, моллюскоцидов, репеллентов, хемотренизаторов и средств для защиты древесины. Фунгицидное действие органических соединений олова (наиболее известного трифенилоловооцетата, или фентинацетата) очень сильно выражено против фитотрофы и церкоспориоза свеклы (*Cercospora*).

Из ароматических монокарбоновых кислотам следует отметить гербицидное действие гетероциклических карбоновых кислот. Наиболее важное соединение этого класса - диклорам, представляющий собой пиридинкарбоновую кислоту. Вслед за ароматическими монокарбоновыми кислотами следует отметить гербицидное действие гетероциклических карбоновых кислот. Наиболее важное соединение этого класса - диклорам, представляющий собой пиридинкарбоновую кислоту.

Спиртовые растворы (1,25%-ные) муравьиной кислоты применяются в медицине как раздражающее средство при лечении ревматизма.

Из солей уксусной кислоты в медицине применяется основной уксуснокислый свинец, часто называемый свинцовым уксусом:

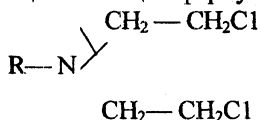


Его разбавленные растворы применяются в виде свинцовой примочки.

Фенолфталеин применяют в медицине в качестве слабительного средства под названием пурген. Добавление мочевины в корм скоту повышает азотистое питание животных.



Азотистые иприты — вещества общей формулы



подобно иприту, также содержащему  $\beta$ -хлорэтильные группы ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ ), обладают действием, разрушающим живые ткани. Их интенсивно изучали в качестве возможных ОВ весьма сильного кожно-нарывного действия. В дальнейшем некоторые вещества этого типа стали использовать для разрушения тканей злокачественных опухолей. Примером таких веществ является сарколизин, синтезированный А.С. Хохловым.

*Стрептоцид.* В современной медицине большую роль играют так называемые сульфаниламидные, или сульфонамидные, препараты, простейшим представителем которых является стрептоцид. Все сульфаниламидные препараты, широко применяемые при лечении гнойных заболеваний, воспаления легких и т. д., — производные стрептоцида. Сам стрептоцид — амид сульфаниловой кислоты, которая получается сульфированием анилина.

В медицине лимонная кислота используется для приготовления кровяной плазмы при переливании крови («цитратная» плазма), в качестве противоядия при отравлении щелочами, а также в виде соли железа — как препарат, назначаемый при малокровии.

Фенолоксилоты — производные ароматических кислот, в которых атом водорода в бензольном ядре замещен гидроксилом.

Ацетилсалициловая кислота часто применяется в медицине как противоревматическое, жаропонижающее и анальгезирующее (сняющее боль) средство.

На способности танина свертывать белки, в том числе и белки крови, основано его медицинское применение, например, в качестве кровоостанавливающего средства, при лечении ожогов — растворы танина, осаждая белки, образуют на обожженной поверхности защитную пленку, не пропускающую микроорганизмы и действующую на них бактерицидно, под этой пленкой быстрее идет заживление тканей.

Ихтиол применяется при лечении некоторых кожных болезней, рожистого воспаления и т. д.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Дайте определение одноосновных предельных карбоновых кислот.
2. Напишите уравнение диссоциации пропионовой кислоты.
3. Напишите уравнения реакций образования: а) ацетата натрия, б) хлорангидрида уксусной кислоты, в) амида уксусной кислоты.

4. Напишите уравнение реакции образования сложного эфира из пропионовой кислоты и пропанола-2.
5. Напишите уравнение реакции взаимодействия глицерина с тремя молекулами пальмитиновой кислоты.
6. Какие соединения называются непредельными одноосновными карбоновыми кислотами?
7. Напишите уравнение диссоциации акриловой кислоты.
8. Напишите уравнение реакции гидрирования олеиновой кислоты.
9. Напишите уравнение реакции образования сложного эфира из акриловой кислоты и пропанола-2.
10. Напишите уравнение реакции взаимодействия глицерина с тремя молекулами олеиновой кислоты.
11. Напишите ступенчатую диссоциацию щавелевой кислоты.
12. Напишите уравнение реакции образования ангидрида янтарной кислоты.
13. Напишите уравнение реакции декарбоксилирования малоновой кислоты.
14. Напишите уравнения реакций образования кислого и среднего эфира из янтарной кислоты и этанола.
15. Напишите уравнение реакции образования амида глутаминовой кислоты.
16. Чем отличаются цис- и трансизомеры fumarовой кислоты по строению?
17. Напишите уравнение реакции образования малеинового ангидрида.
18. Напишите уравнение реакции образования кислого и среднего эфира с fumarовой кислотой и этанолом.
19. Напишите уравнение реакции присоединения воды к fumarовой кислоте.
20. Какие кислоты называются ароматическими?
21. Напишите уравнение реакции диссоциации бензойной кислоты.
22. Напишите уравнение реакции декарбоксилирования бензойной кислоты.
23. Напишите уравнение реакции получения ангидрида из ортофталевой кислоты.
24. Какие соединения называются оксикислотами и как они классифицируются?
25. Напишите формулы всех изомеров оксимасляной кислоты.
26. Напишите уравнения реакций с молочной кислотой, характерные для карбоксильной группы.
27. Напишите уравнения реакций с гликолевой кислотой, характерные для спиртовой группы.
28. Какие соединения называются фенолокислотами?

29. Напишите формулы всех изомеров оксibenзойной кислоты.
30. Напишите уравнение реакции образования сложного эфира из салициловой кислоты и этанола.
31. В чем отличие альдегидокислот и кетокислот по строению?
32. Напишите уравнения реакций с пировиноградной кислотой, характерные для карбоксильной группы.

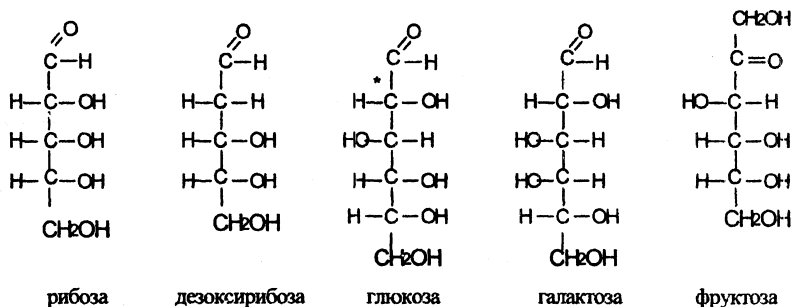
## УГЛЕВОДЫ (САХАРА)

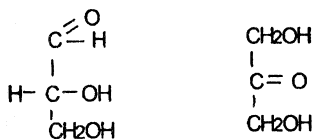
Углеводами называют широко распространенный в природе класс органических соединений, играющий важную роль в процессах, протекающих в клетках животного и растительного организма. По сложности строения углеводы делят: моносахариды и полисахариды: низкомолекулярные (дисахариды) и высокомолекулярные (клетчатка и крахмал).

### Моносахариды (монозы)

Моносахариды – это простые сахара, которые, в зависимости от количества атомов углерода, в свою очередь, подразделяются на триозы (глицериновый альдегид и диоксиацетон), тетразы (эритроза и др.), пентозы (рибоза, дезоксирибоза и др.), гексозы (глюкоза, фруктоза, галактоза, манноза). Кроме этого, в природе распространены, особенно в составе растительных клеток, и другие моносахариды, например: ксилоза, арабиноза и др.

При изучении моносахаридов необходимо знать строение следующих структурных формул:





глицериновый альдегид      диоксиацетон

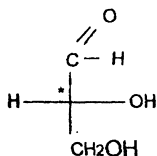
Обратите внимание на то, что моносахариды друг от друга отличаются функциональными группами и пространственным расположением атомов водорода и гидроксила у асимметрических атомов углерода. В зависимости от наличия в молекуле функциональных групп все они являются с одной стороны многоатомными спиртами, с другой альдозами (рибоза, дезоксирибоза, глюкоза, галактоза) или кетозами, например, фруктоза.

Поскольку гексозы отличаются друг от друга пространственным расположением атомов водорода и гидроксильных групп у асимметрических атомов углерода, они являются оптическими изомерами (зеркальная изомерия). В этой связи следует знать, что пространственные или оптические изомеры отличаются друг от друга удельным вращением плоскости поляризованного луча (оптически активны), физическими, а иногда химическими свойствами. При этом оптические антиподы в природе существуют в виде двух зеркальных изомеров при всех асимметрических атомах углерода: левовращающие поляризованный луч изомеры обозначают (-), а правовращающий (+). Моносахариды в водном растворе могут переходить друг в друга.

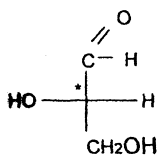
Более удобными для написания структурных формул являются проекционные формулы Фишера. При этом углеродную цепь изображают вертикальной линией, на которой вверху пишут альдегидную

группу ( $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$ ), а внизу – группу  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Гидроксильные группы (ОН) и водород пишут слева и справа от углеродов цепи.

Принимая во внимание, что каждый асимметрический атом углерода имеет два вида пространственного расположения атомов водорода и групп ОН, например, у гексоз, возможно 16 изомеров. Все антиподы относятся к D- или L- ряду. Большинство природных сахаров принадлежат к D- ряду. Отношение моносахарида к D- или L- ряду определяют сравнением пространственного расположения Н и ОН у 5-го асимметрического углерода (у гексоз) и 4-го углерода (у пентоз) с расположением водорода и гидроксила у асимметрического атома углерода глицеринового альдегида.

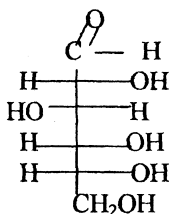


D-глицериновый альдегид

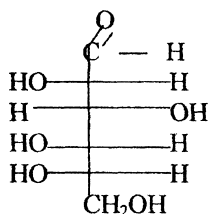


L-глицериновый альдегид

В представленных антиподах у D – глицеринового альдегида гидроксил асимметрического углерода находится справа, а у L – глицеринового альдегида слева. В качестве примера приведем антиподы глюкозы.



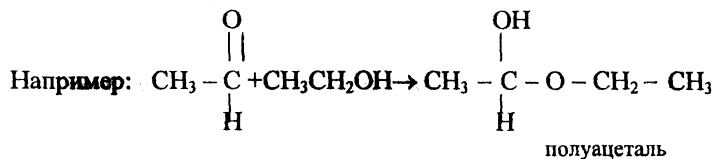
D-глюкоза

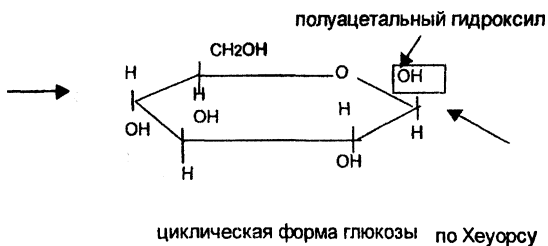
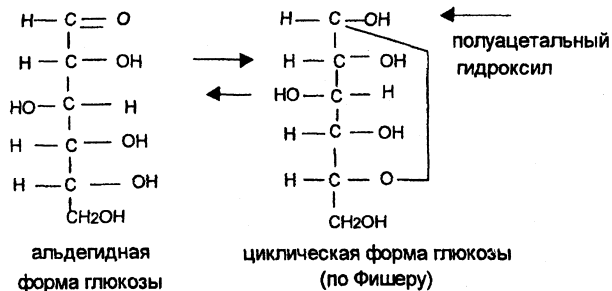


L-глюкоза

Учитывая важность пространственной изомерии, важно знать написание D- и L – изомеров моносахаридов и по формуле определять - к какому ряду сахар относится.

Наряду с проекционными формулами Фишера для обозначения пространственных изомеров используют перспективные формулы Хеурса. Формулы Хеурса более точно отражают пространственное строение молекулы. Это связано с тем, что цепь атомов углерода не имеет прямой линии, она, как ломаная линия и вследствие этого гидроксильные группы пятого и четвертого углеродных атомов пространственно приближаются к карбонильной группе. Следует вспомнить, что согласно химическим свойствам альдегидные и кетонные группы взаимодействуют со спиртовыми с образованием соответственно полуацеталей и полукеталей, которые содержат гидроксилы. (См. химические свойства альдегидов и кетонов).

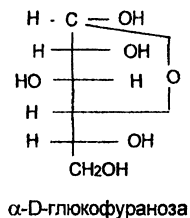
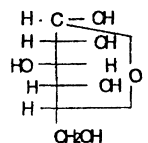




Точно так же при взаимодействии кетона со спиртом образуется полукеталь с полукетальным гидроксилом.

Если при образовании циклической формы моносахарида образуется шестичленный цикл, то он называется пиранозным.

Его образование у гексозы происходит при взаимодействии альдегидной группы с 5-м гидроксилом. При взаимодействии альдегидной группы с 4-м гидроксилом образуется пятичленный фуранозный цикл.

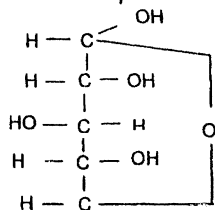


Необходимо запомнить, что D-формы глюкозы и галактозы отклоняют поляризованный луч вправо и имеют положительный знак (+), а D – фруктоза отклоняет поляризованный луч света влево и обозначается

знаком минус (-). L-формы этих гексоз отклоняют поляризованный луч в обратную сторону и соответственно имеют противоположный знак.

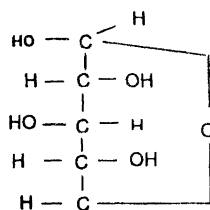
Обратите внимание на то, что при переходе ациклической формы моносахарида в циклическую появляется еще один асимметрический атом углерода и, как следствие, две циклические полуацетальные формы, которые отличаются расположением полуацетального гидроксила. Моносахарид, в котором полуацетальный гидроксил расположен по одну сторону углеродной цепи с 5-м гидроксилом (у гексоз) или 4-м у пентоз называют  $\alpha$ -формой.

Форма сахара, при которой полуацетальный и определяющий D-, L-конфигурацию гидроксил находятся по разные стороны углеродной цепи, относится к  $\beta$  - изомеру.



CH<sub>2</sub>OH

$\alpha$ -D – глюкоза  
( $\alpha$ -D(+)-глюкопираноза)



CH<sub>2</sub>OH

$\beta$ -D – глюкоза  
( $\beta$ -D(+)-глюкопираноза)

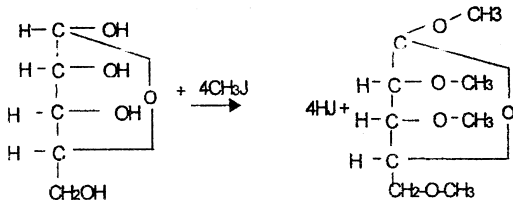
Итак, после изучения строения моносахаридов, их изомерии студент должен написать любой из указанных сахаров, как в ациклической, так и в циклической форме, знать, чем отличаются сахара D- и L-рядов,  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы, что означает плюс и минус, таутомерия и мутаротация.

Помните, что таутомерия – это переход ациклической формы сахара в циклическую, а мутаротация – изменение угла вращения поляризованного луча света в свежеприготовленном водном растворе моносахарида или дисахарида. После установления равновесия угол не меняется.

Прежде чем приступить к изучению химических свойств моносахаридов, следует вспомнить свойства спиртов, альдегидов и кетонов. Это обусловлено тем, что указанные функциональные группы входят в состав моносахаридов, а согласно теории Бутлерова химические свойства соединения зависят от характера строения вещества.

Поскольку моносахариды в своем составе имеют спиртовые группы, то любой моносахарид вступает в реакции, свойственные спиртам.

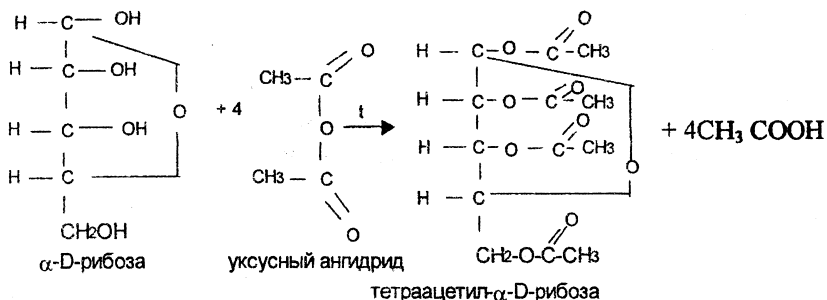
#### 1. Образование простых эфиров



$\alpha$ -D-рибоза

тетраметил  $\alpha$ -D-рибоза

## 2. Образование сложных эфиров

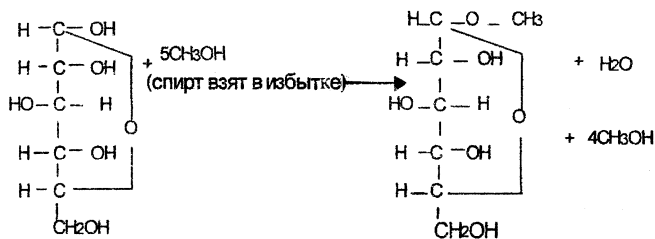


$\alpha$ -D-рибоза

уксусный ангидрид

тетраацетил- $\alpha$ -D-рибоза

Следует отметить, что полуацетальный гидроксил обладает повышенной реакционной способностью. Доказательством этому является способность полуацетального гидроксила, в отличие от спиртовых групп, вступать в реакцию со спиртом с образованием гликозидов.



$\alpha$ -D-глюкоза

$\alpha$ -D-метилгликозид

В этой реакции простой эфир образуется только по полуацетальному гидроксилу.

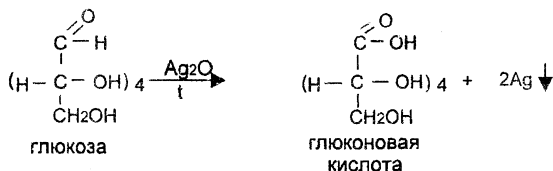
Большое количество гликозидов образуется в растениях (лекарственные травы), многие из которых обладают лечебными свойствами, например сердечные лекарственные препараты.



3. Как многоатомные спирты моносахариды (пентозы, гексозы) вступают в реакцию с гидроксидом меди (II) -  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  с образованием сахаратов - растворимых комплексных соединений синего цвета.

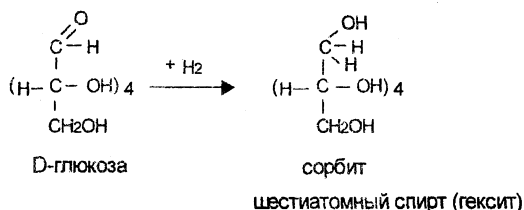
Свойства альдегидных и кетонных групп моносахаридов.

1. Как и альдегиды, альдозы могут вступать в реакцию окисления, в частности, серебряного и медного зеркала:



Кетозы в эти реакции не вступают

2. Подобно альдегидам и кетонам, альдозы и **кетозы вступают** в реакцию присоединения водорода с образованием спирта.



## Дисахариды

Это такие сложные сахара, каждая молекула которых при гидролизе образует две молекулы моносахарида.

Все дисахариды построены по типу гликозидов: все они представляют собой производные циклической формы моносахарида, у которого атом водорода в полуацетальном гидроксиле замещен остатком другой молекулы моносахарида.

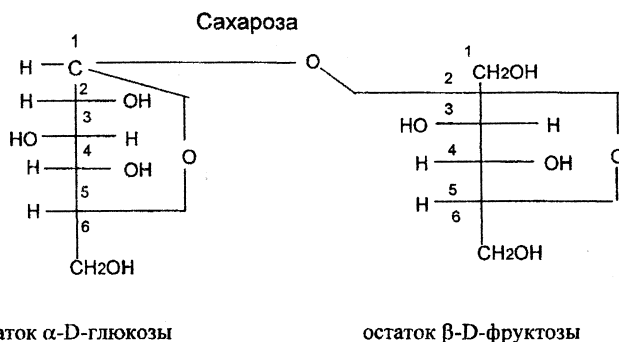
При изучении строения дисахаридов следует помнить, что одна молекула моносахарида всегда участвует в построении молекулы дисахариды своим полуацетальным гидроксидом. Что касается другой молекулы, то здесь могут быть два варианта: она может участвовать или своим полуацетальным гидроксидом, или каким-либо из остальных, т.е. спиртовых, гидроксидов. В последнем случае в молекуле дисахариды будет оставаться свободным один полуацетальный гидроксил.

Обратите внимание на то, что отсутствие или наличие в молекуле дисахарида полуацетального гидроксила сильно отражается на свойствах дисахаридов. Если при образовании дисахарида обе молекулы моносахарида участвовали своими полуацетальными гидроксильными группами, то у обоих остатков моносахаридов циклические формы являются закрепленными и альдегидная группа без гидролиза такого дисахарида образоваться не может. Такой дисахарид не будет обладать восстанавливающими свойствами (например, сахароза).

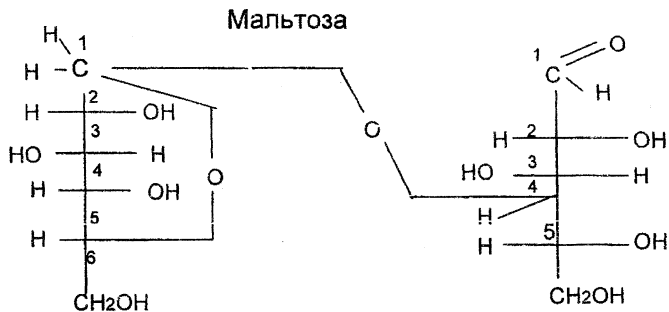
В случае же, когда при образовании дисахарида одна молекула моносахарида участвовала своим полуацетальным гидроксильным, а вторая - спиртовым, то в молекуле дисахарида сохраняется один полуацетальный гидроксил.

Если циклическая форма одного остатка моносахарида не является закрепленной и может перейти в альдегидную форму, то такой дисахарид будет обладать восстанавливающими свойствами. Восстанавливающие дисахариды (мальтоза, целлобиоза, лактоза) могут вступать в окислительные реакции серебряного зеркала и Троммера (с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  при нагревании). Этими реакциями можно отличать восстанавливающий дисахарид от невосстанавливающего. Необходимо знать, как образуются дисахариды и уметь написать их структурные формулы. Следует уметь писать уравнения гидролиза дисахаридов и знать, какие моносахариды в результате этого образуются.

### Строение дисахаридов

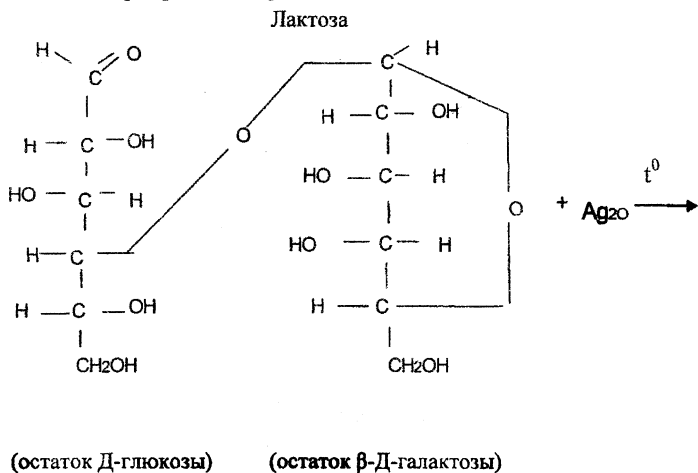


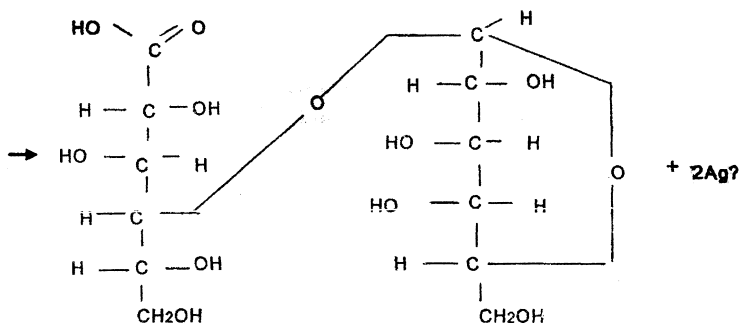
Сахароза - невосстанавливающий дисахарид. Отсутствует альдегидная группа. Она состоит из  $\alpha$ -D глюкозы и  $\beta$ -D-фруктозы.



Мальтоза – восстанавливающий дисахарид, так как содержит альдегидную группу. Реакции, позволяющие отличить восстанавливающие дисахариды, - реакция серебряного зеркала, реакция с гидроксидом меди (II) при нагревании.

Реакция серебряного зеркала:





Лактобионовая кислота

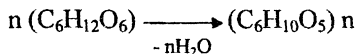
Сахароза такой реакции не дает.

Все дисахариды проявляют спиртовые свойства. Следует уметь писать их. Обратите внимание на реакцию гидролиза сахарозы, то есть инверсию сахарозы. Продукт гидролиза сахарозы – инвертный сахар.

Для написания формул дисахаридов часто используют формулы Хеурса.

### Полисахариды

Это продукты конденсации (полимеризации) моносахаридов - гексоз. Реакцию образования их можно выразить схемой:



В зависимости от входящих в состав моносахаридов и характера связи между ними различают полисахариды: крахмал, гликоген, клетчатка (целлюлоза) и др.

Надо помнить, что крахмал и гликоген состоят из  $\alpha$  - D - глюкозы, а целлюлоза - из  $\beta$  - D - глюкозы. Нужно знать строение этих полисахаридов, уметь писать реакции их гидролиза. При изучении химических свойств клетчатки следует знать написание и значение ее эфиров с уксусной и азотной кислотами.

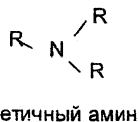
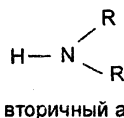
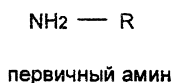
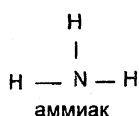
### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Напишите карбонильные формулы D-глюкозы, D-фруктозы, D-галактозы. Укажите, что есть общего в их строении.

2. Что такое L- и D-,  $\alpha$ - и  $\beta$ - формы сахаров? Укажите на **конкретных** примерах моносахаридов.
3. Напишите циклические и открытую формы глюкозы.
4. Мутаротация. Объясните это явление на примере глюкозы.
5. Что такое гликозидный гидроксил? Какие реакции свойственны сахарам по этому гидроксилу?
6. Напишите уравнения реакций образования сложных эфиров глюкозы и фруктозы с фосфорной кислотой.
7. Напишите формулы рибозы и дезоксирибозы в карбонильной и циклической формах.
8. Напишите уравнения реакций образования мальтозы и целлобиозы. Чем отличаются структурные формулы этих дисахаридов?
9. Укажите, какие дисахариды относятся к восстанавливающему и невосстанавливающему типу. Приведите примеры восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов.
10. Гидролиз крахмала и клетчатки. Какие промежуточные и конечные продукты при этом образуются?
11. Строение гликогена и его биологическая роль.

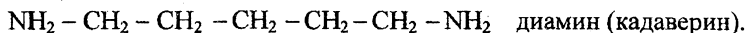
## АМИНЫ

Амины можно рассматривать, как производные аммиака, в молекуле которого один, два или все атомы водорода замещены на углеводородный радикал. В зависимости от характера радикала, входящего в состав молекулы, различают амины жирного и амины ароматического ряда. По числу атомов водорода, замещенных в аммиаке углеводородными радикалами, различают первичные, вторичные и третичные амины.

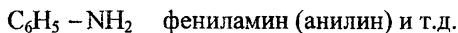
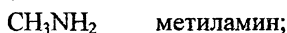


R - углеводородный радикал

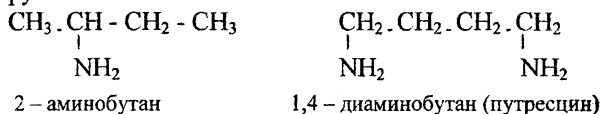
По числу остатков аммиака амины различают: моноамины - содержат один остаток аммиака -  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , диамины - содержат два остатка аммиака.



Могут быть триамины и т.д. Название аминов складывается из названия радикалов, входящих в состав амина, с добавлением слова «амин».

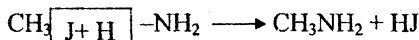


В основе международной номенклатуры аминов заложен тот же принцип, что и у других классов органических веществ, например углеводов. При названии учитывается, у какого углерода расположена аминогруппа:

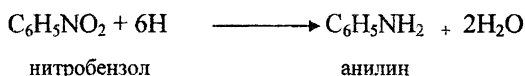


Амины можно получить:

а) при взаимодействии галогенопроизводного углеводорода с аммиаком:

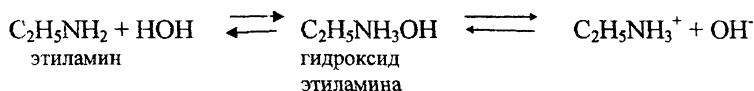


б) восстановлением нитросоединений (реакция Зинина):

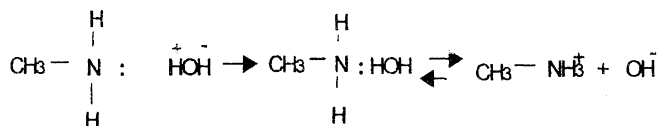


При изучении аминов необходимо обратить внимание на их химические свойства. Надо иметь в виду, что радикалы углеводов жирного ряда усиливают основные свойства аммиака, вследствие чего амины жирного ряда являются сильными основаниями.

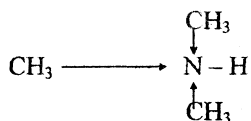
Подобно водным растворам аммиака водные растворы аминов жирного ряда обладают щелочными свойствами.



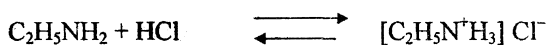
Основные свойства аминов обусловлены наличием у азота свободной (неподеленной) электронной пары, принимающей протон.



Амины жирного ряда – более сильные основания, чем аммиак. Это объясняется влиянием алкильных радикалов, которые обладают положительным индуктивным эффектом и смещают электронную плотность к атому азота.

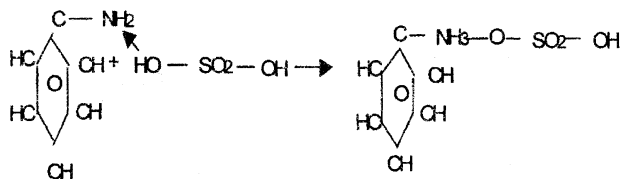


Обладая основными свойствами, амины с кислотами образуют соли.



хлорид этиламмония  
(солянокислый этиламин)

Надо иметь в виду, что радикалы углеводородов ароматического ряда ослабляют основные свойства аммиака и поэтому амины этого ряда являются слабыми основаниями: растворы анилина не окрашивают лакмус в синий цвет, почти не проводят электрический ток, не образуют солей со слабыми кислотами. С сильными кислотами образуют соли.



кислый сернокислый анилин

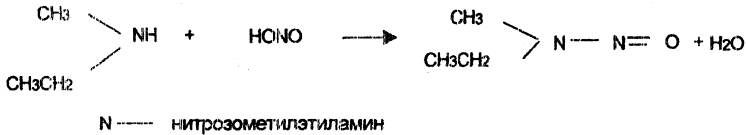
Эта соль может реагировать еще с одной молекулой анилина, при этом образуется средняя соль - сернокислый анилин. При изучении свойств ароматических аминов необходимо иметь в виду, что основные свойства у них выражены слабее, чем у аминов жирного ряда. Это связано с влиянием бензольного кольца.

Следует также знать особенности взаимодействия аминов с азотистой кислотой, так как эта реакция помогает отличать первичные, вторичные и третичные амины:

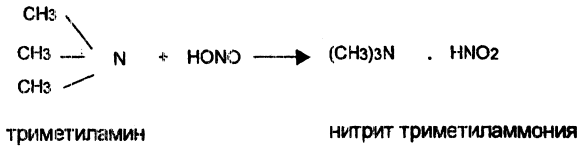
а) с первичным амином образуется спирт и выделяется азот:



б) с вторичным амином образуются нитрозопроизводные:



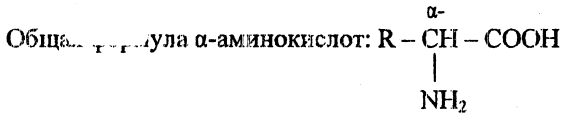
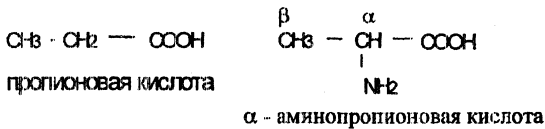
в) с третичным амином образуется соль азотистой кислоты



При изучении химических свойств аминов надо помнить, что холин [HO - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - N<sup>+</sup> ≡ (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] и коламин (HO - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - NH<sub>2</sub>), входящие в состав жизненно важных клеточных структур, являются аминокислотами с вытекающими из этого химическими свойствами.

## АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ

Аминокислотами называют производные карбоновых кислот, в радикале которых водород замещен на аминогруппу (- NH<sub>2</sub>):



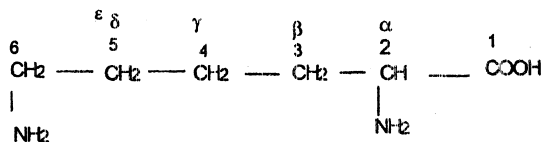
Аминокислоты классифицируют по количеству карбоксильных и аминных групп: моноаминомонокислоты (одна аминная группа - NH<sub>2</sub> и одна карбоксильная - COOH), моноаминодикарбоновые (одна NH<sub>2</sub> и две



COOH группы) и диаминомонокислотные (две аминогруппы и одна карбоксильная). При этом в зависимости от положения аминогруппы по отношению к карбоксильной различают  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и т.д. аминокислоты. Некоторые аминокислоты имеют в своем составе спиртовую, фенольную группы, серу.

Название аминокислот производят от соответствующих карбоновых кислот с приставкой слова «амино», но чаще используются эмпирические исторически сложившиеся названия. Например: аланин является производной пропионовой кислоты и называется аминопропионовой кислотой. Причем, место аминогруппы указывают буквами греческого алфавита.

По международной номенклатуре аминокислоты называют, прибавляя к названию родоначального углеводорода суффикс -овая (или -диовая) кислота. Нумерацию углеродных атомов алифатических кислот всегда производят так, что наименьший номер дается карбоксильной группе. Например:



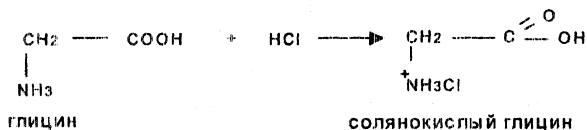
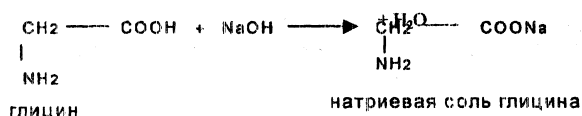
Название лизина: по происхождению от кислоты -  $\alpha$ ,  $\epsilon$  - диаминокапроновая кислота; а по номенклатуре ИЮПАК - 2,6-диаминогексановая кислота. Названия греческих букв:  $\alpha$  - альфа;  $\beta$  - бета;  $\gamma$  - гамма;  $\delta$  - дельта;  $\epsilon$  - эпсилон.

Для аминокислот характерны три вида изомерии:

- 1) структурная;
- 2) положение аминогрупп ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$  - аминокислоты);
- 3) оптическая (стереоизомерия) изомерия (природные аминокислоты относятся к L - ряду).

Следует четко знать химические свойства аминокислот, которые исходят из наличия в составе аминокислоты основной ( $\text{NH}_2$ ) и кислотной групп, т.е. аминокислоты взаимодействуют с основаниями и кислотами, являются амфотерными.

Например:



Как амфотерные вещества, аминокислоты представляют собой внутренние соли, у которых карбоксильная группа ионно связана с аминной:  $\text{CH}_2\text{COO}^\ominus$ .

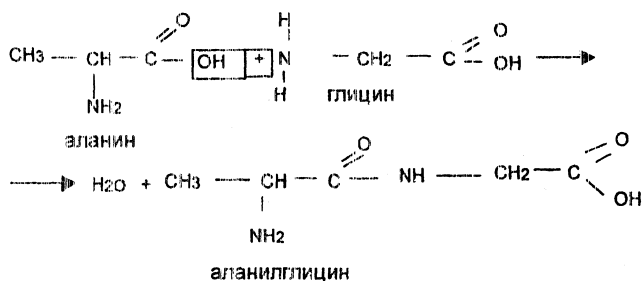


При этом отщепившийся от карбоксильной группы водород присоединяется к аминогруппе.

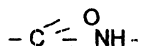
Как и обычные карбоновые кислоты, аминокислоты диссоциируют, образуют соли, амины, галогенангидриды, эфиры. Подобно аминам они способны взаимодействовать с азотистой кислотой, органическими и неорганическими кислотами, с формальдегидом.  $\alpha$ -Аминокислоты имеют специфические реакции (дезаминирование, декарбоксилирование и др.).

Студент должен уметь написать реакции диссоциации (по основному и кислотному варианту) любой аминокислоты, выше указанные реакции, строение аминокислот, знать биологическую их значимость.

Особое внимание необходимо уделить способности аминокислот взаимодействию между собой с образованием пептидов и, в частности, белков. Аминокислоты соединяются друг с другом пептидными связями.



К образовавшемуся дипептиду может присоединиться еще молекула аминокислоты. Последовательным присоединением аминокислот можно получить и более сложные пептиды. Входящие в пептид аминокислоты связаны пептидной связью --



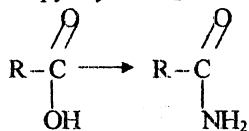
Необходимо не только уметь писать образование пептида, но и назвать его. При названии пептидов аминокислоты перечисляют в той последовательности, в которой они связаны друг с другом. При этом аминокислота, в которой гидроксил израсходован на образование пептидной связи, имеет суффикс «ил».

Белки представляют собой высокомолекулярные соединения, состоящие из α-аминокислот, относящихся к L-ряду. Необходимо знать формулы важнейших аминокислот, писать образование пептидов с различными аминокислотами. Надо знать, какие аминокислоты относятся к заменимым, а какие -- к незаменимым (которые не синтезируются в организме). К полноценным белкам относятся такие, в состав которых входят все незаменимые аминокислоты.

Если же в белках отсутствует хотя бы одна незаменимая аминокислота, такие белки относятся к неполноценным. При изучении белков обязательно нужно знать их строение, классификацию, общие свойства, так как белки выполняют очень важную биологическую роль, составляя основную массу цитоплазмы, ядер и других клеточных структур.

## АМИДЫ

Амидами называются производные кислот, которые можно представить как продукт замещения гидроксила в карбоксильной группе на аминогруппу --NH<sub>2</sub>:

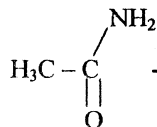


Амиды кислот называют обычно по тем кислотам, от которых они

производятся. Например,  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$  называется амидом муравьиной кислоты,

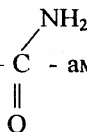
или *формамидом* (от латинского названия муравьиной кислоты Acidum

formicum);



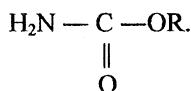
- амидом уксусной кислоты, или *ацетамидом* (от названия

уксусной кислоты Acidum aceticum);  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}$  - амидом бензойной кислоты или *бензамидом*.



**Карбаминовая кислота** (амид угольной кислоты) в свободном состоянии неизвестна, однако хорошо известны ее соли и эфиры.

Сложные эфиры карбаминовой кислоты имеют общее название уретанов:

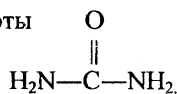


Этиловый эфир карбаминовой кислоты  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$



называется уретаном (подобно тому, как этиловый спирт называется часто просто спиртом) и применяется в медицине как снотворное средство. Синтезированы многочисленные производные карбаминовой кислоты, применяющиеся для лечения психических заболеваний (например, мепротан).

**Мочевина** (карбамид) - полный амид угольной кислоты



Мочевина в организме человека и млекопитающих животных является конечным продуктом азотистого обмена. Такие азотистые вещества, как белки и аминокислоты, претерпев в организме ряд превращений, в конце концов выделяются с мочой в виде мочевины. В течение суток организм человека выделяет с мочой 28-30 г мочевины. Мочевина обычно кристаллизуется в виде крупных кристаллов, хорошо растворимых в воде. Мочевина является очень ценным азотистым удобрением и исходным сырьем для синтеза пластмасс и некоторых лекарственных веществ. Добавление мочевины в корм скоту повышает азотистое питание животных.

Природные алифатические  $\alpha$ -аминокислоты обладают слабой фунгицидной активностью. Гидроксиамино- и диаминокислоты, как серин, треонин и лизин, а также цинковая соль метионина имеют умеренные фунгицидные и бактерицидные свойства. Среднюю фунгицидную активность проявляют алкиловые эфиры amino- и N-алкиламино кислот, а

также их соли с неорганическими и органическими кислотами. Инсектицидными свойствами природные аминокислоты не обладают. Однако их фторированные аналоги ингибируют ферментные системы насекомых и тем самым оказывают инсектицидное действие. N-хлор- и N,N-дихлораминокислоты, получаемые хлорированием аминокислот гипохлоритами натрия или калия, предложены в качестве бактерицидов и фунгицидов.

N-алкил- и N,N-диалкиламида низших карбоновых кислот обладают разнообразными пестицидными свойствами. Формамид (в виде комплекса с хлоридом кобальта), N,N-диметилформамид, N,N-диалкиламиноэтиламида оказывают рострегулирующее действие, N-(2-бром-2,2-дихлорэтил)формамид проявляет довольно высокую фунгицидную активность. Амиды предельных  $C_7$  —  $C_{20}$  обладают инсектицидными свойствами.

Амиды фторированных карбоновых кислот проявляют более высокую биологическую активность, чем амиды незамещенных кислот. Так, фторацетамид предложен в качестве зооцида, его токсичность  $LD_{50}$  4—5 мг/кг.

Амиды дихлоруксусной кислоты обладают свойствами антидотов для гербицидов на основе производных тиолкарбаминовой кислоты и хлорацетанилидов.

Производные мочевины отличаются различной избирательностью действия в зависимости от их строения. Так, сульфонилмочевины типа хлорсульфурина действуют главным образом на двудольные растения, а изопротурон действует на лисохвост и избирателен к пшенице. Благодаря наличию достаточно широкого ассортимента гербицидных препаратов на основе производных мочевины имеется возможность использовать их для борьбы с сорными растениями в разных культурах. Большинство производных мочевины являются почвенными гербицидами.

Мочевина применяется в сельском хозяйстве в качестве концентрированного минерального удобрения и при небольших концентрациях не оказывает биоцидного действия. Несколько более активен биурет, который при норме расхода 40-70 кг/га проявляет гербицидные свойства.

Многочисленный класс соединений составляют карбаматы. Они представляют собой производные карбаминовой кислоты.

Биохимический механизм действия карбаматов близок к механизму действия фосфорорганических соединений. Карбаматы ингибируют холинэстеразу. На первой стадии вместо фосфорилирования происходит карбамоилирование холинэстеразы. Однако образующийся продукт присоединения не обладает такой высокой стабильностью, как соответствующий фосфорилированный ферментный комплекс. Поэтому

продолжительность действия карбаматов меньше и обезвреживание яда в организме теплокровных животных происходит значительно быстрее. Продукты распада и разложения карбаматов не обладают токсичностью и выводятся из организма вместе с мочой и калом.

Большинство инсектицидов рассматриваемой группы поглощаются растениями, однако не могут передвигаться вместе с соком в такой степени, как классические системные инсектициды. Карбаматы характеризуются умеренной химической устойчивостью. Механизм действия карбаматов близок к механизму действия производных мочевины, так как они тоже угнетают фотосинтез. Кроме того, карбаматы, преимущественно в высоких концентрациях, могут нарушать нормальное деление клетки (митотические яды) или полностью останавливать его (например, профам).

Высокой физиологической активностью по отношению к биологическим объектам обладают различные производные мочевины.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Амины, определение, классификация и номенклатура. Напишите уравнение реакции взаимодействия метилэтиламина с серной кислотой.

2. Номенклатура и изомерия аминов. Как и почему изменяются основные свойства аминов в ряду ароматический – первичный – вторичный – третичный амин? Напишите уравнения диссоциации в водном растворе аминометана, анилина.

3. Способы получения аминов. Реакция Зинина Н.Н. Напишите уравнение реакции получения анилина (фениламина).

4. Химические свойства первичных аминов. Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций для этиламина. Химические свойства вторичных аминов. Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций для диметиламина.

5. Химические свойства третичных аминов. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций для триметиламина.

6. Как реагирует азотистая кислота с первичными, вторичными, третичными аминами? Как она действует на ароматические амины? Иллюстрируйте ответ уравнениями реакций.

7. Анилин, химические свойства. В чем выражается взаимное влияние радикала (фенила) и аминогруппы?

8. Ароматические амины. Напишите уравнения реакций взаимодействия анилина с серной кислотой с образованием кислой соли.

9. Мочевина, ее применение в народном хозяйстве, получение, свойства.

10. Какие соединения называются амидами? Их химические свойства.

11. Аминоспирты, определение, распространение в природе. Напишите

формулы этаноламина (коламина) и холина.

12. Классификация аминокислот. К каким аминокислотам относится аланин? Напишите диссоциацию аланина по кислотному и основному типу, образование внутренней соли (диполярного иона).

13. Номенклатура аминокислот. Напишите уравнения реакций взаимодействия аланина с NaOH и HCl.

14. Заменяемые и незаменимые аминокислоты, приведите примеры. Напишите уравнение реакции образования цистина из цистеина.

15. Приведите примеры оксиаминокислот. Напишите уравнение реакции образования сложного эфира из серина и фосфорной кислоты.

16. Аминокислоты и их биологическая роль. Напишите уравнения реакций взаимодействия серина со щелочью, соляной кислотой, хлорангидридом уксусной кислоты.

## ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Соединения, у которых в циклах, кроме атомов углерода, имеются атомы других (гетеро) элементов, называют гетероциклическими.

Большое значение имеют гетероциклические соединения, так называемые пяти- и шестичленные азотистые гетероциклы. Из пятичленных гетероциклов важно знать пиррол, поскольку пиррольные кольца входят в состав биологически важных веществ - гемоглобина крови и хлорофилла.

Представляет также интерес пиридин - шестичленный гетероцикл. Важно знать производные пиридина (цитозин, урацил и тимин). Они входят в состав нуклеиновых кислот.

Из шестичленных гетероциклов необходимо знать строение и биологическую роль имидазола.

Из гетероциклов с конденсированными ядрами наибольшее значение имеют пурин и его производные: оксипроизводные (гипоксантин, ксантин и мочева кислота) и аминопроизводные (аденин и гуанин).

Обратите внимание на строение и биологическую роль гетероциклов, поскольку они входят в состав аминокислот, белков (хромопротеиды, нуклеопротеиды), нуклеиновых кислот, сложных ферментов, циклических нуклеотидов, витаминов и других биологически важных соединений.

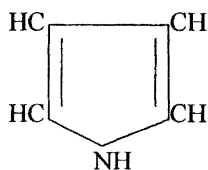
По разнообразию биологической активности гетероциклические соединения занимают одно из первых мест среди других классов органических соединений. Среди гетероциклических соединений с одним гетероатомом в цикле найдены инсектициды, акарициды, фунгициды, бактерициды, гербициды и регуляторы роста растений. В качестве пестицидов в сельском хозяйстве используются некоторые алкалоиды

гетероциклического ряда, в частности, никотин и анабазин, обладающие инсектицидными свойствами.

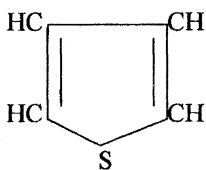
Наиболее биологически активны пяти- и особенно шестичленные гетероциклические соединения; производные трехчленных гетероциклов имеют ограниченное применение.

### ТРЕХЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

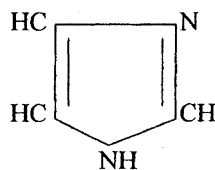
Первый представитель ряда трехчленных гетероциклических соединений — этиленоксид (оксиран) применяется в качестве фумиганта. Однако ввиду высокой взрывоопасности использовать его можно только в смеси с  $\text{CO}_2$ . Инсектицидное действие проявляют гомологи этиленоксида, например, пропиленоксид. *α*-эпоксиды циклических и полициклических соединений такие, как дильдрин и эндрин, — эффективные инсектициды.



Пиррол



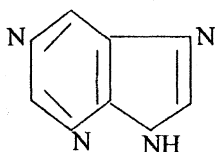
тиофен



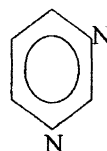
имидазол



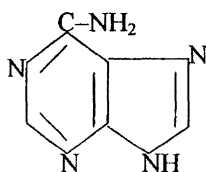
пиридин



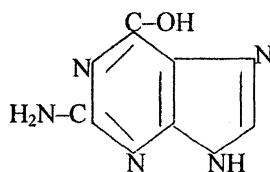
пури́н



пиридин



адени́н  
(6-аминопури́н)



гуани́н  
(2-амино-6-оксипури́н)





Этиленимин (азиридин) и этиленсульфид не имеют самостоятельного значения как химические средства защиты растений, но используются для синтеза пестицидных препаратов. Многие этиленимиды карбоновых и фосфорных кислот, а также циклотрифосфазенов изучаются как стерилизаторы насекомых.

В качестве гербицидов предложены производные структуры и, в частности, препарат тридифан (нелпон). Этот препарат в смеси с триазинами применяют для борьбы с сорняками в посевах кукурузы.

### ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Фуран, тиофен и пиррол и их дигидро- и тетрагидропроизводные обладают незначительной пестицидной активностью, вместе с тем некоторые их производные весьма активны.

#### Производные фурана

Из простейших производных фурана следует отметить фурфурамид, который предложен в качестве протравителя семян, хотя он не нашел сколь-нибудь значительного применения в сельском хозяйстве. Его получают по реакции гидроксида аммония с фурфуолом в водном растворе.

В медицинской практике достаточно широко используется, как бактерицид, препарат фурацилин и некоторые его аналоги.

Большое внимание уделяется изучению фунгицидных и бактерицидных свойств амидов и анилидов замещенных фуранкарбоновых кислот. Из них в сельском хозяйстве применяются два указанных ниже препарата.

Замещенные фураны предложены также в качестве регуляторов роста растений и гербицидов. Гербицидными свойствами обладают многие производные тетрагидрофурана и бутиролактона (2-оксотетрагидрофуран).

Производные бутиролактона проявляют также значительное фунгицидное действие, в том числе системное действие.

Наибольший практический интерес в качестве инсектицидов и нематоцидов представляют производные 2,3-дигидро-7-гидрокси-2,2-диметилбензофурана, из которых весьма активен гетероциклический эфир *N*-метилкарбаминовой кислоты (карбофуран).

Из производных тиофена инсектицидную активность проявляют алкилтиенилкетоны, оксимкарбаматы алкилтиенилкетонов, особенно эффективны, по-видимому, соответствующие производные замещенных тиофенов.

Многие производные тиофена обладают фунгицидными и бактерицидными свойствами и предложены в качестве протравителей семян и антисептиков, а также как средства для борьбы с обрастанием морских судов.

Фунгицидными свойствами обладают арилацилтиофены и замещенные алкилсульфонилтиофены.

Тиофенкарбоновые кислоты являются регуляторами роста растений, по активности они приближаются к нафтил-1-уксусной кислоте. Из изученных соединений наибольшая активность обнаружена у тиенилуксусных кислот. Гербицидными свойствами обладают карбамоилтиофены, содержащие различные заместители в тиофеновом кольце. Тиофенсульфамиды проявляют фунгицидные и бактерицидные свойства. Описаны препараты с бактерицидными свойствами, содержащие соли тиофениодония.

### Производные пиррола

Пиррол и его простейшие производные из-за низкой стабильности не применяются в качестве пестицидов. Высокой пестицидной активностью обладают многие замещенные пирролы.

В качестве гербицидов предложено большое число производных пирролидона. Среди этих соединений обнаружены вещества с фунгицидной и гербицидной активностью, например 1-(3-трифторметилфенил-3-хлор-4-хлор-метилпирролидон-2 (препарат флухлоридон).

Изучены пестицидные свойства имидов фталевой и тетрагидрофталевой кислот, среди которых найдены довольно активные инсектициды, фунгициды и гербициды; они пока находятся на стадии полевых испытаний. Значительный интерес представляют индолил-3-алканкарбоновые кислоты, которые являются регуляторами роста растений. Из этой группы веществ индолил-3-уксусная (гетероауксин) и индолил-3-масляная кислоты используются для ускорения корнеобразования растений при вегетативном размножении черенками.

## ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В ряду шестичленных гетероциклов найдено значительно больше практически важных биологически активных соединений, чем в ряду пятичленных гетероциклов. Высокую биологическую активность проявляют многие производные пирана, пиридина, дипиридила, хинолина. Из них наибольший интерес представляют гетероциклические соединения азота.

Шестичленные гетероциклические соединения отличаются определенной специфичностью биологической активности. Так, производные кумарина проявляют сильное зооцидное действие благодаря наличию у них свойств антикоагулянтов крови; производные пирана обладают фунгицидными свойствами при относительно невысокой токсичности для теплокровных животных; фунгицидная и гербицидная активность обнаружена у многих производных пиридина и хинолина. У гидрированных пиридина и его производных фунгицидное действие несколько меньше, но появляются инсектицидные или репеллентные свойства. В ряду шестичленных гетероциклов найдены регуляторы роста растений и регуляторы развития насекомых.

### Производные пирана

Многие производные пирана и особенно хромона являются природными факторами устойчивости к заболеваниям некоторых видов растений. В связи с этим они представляют значительный интерес как активные фунгициды с низкой токсичностью для животных. Кроме того, они не вызывают отдаленных последствий (при наличии их в продуктах питания). Примером таких соединений может служить 5,6,7,8,3',4'-гексаметоксифлавонол, являющийся фактором устойчивости цитрусовых к молье.

Одним из первых производных пирана практическое применение получил 3-ацетил-6-метилпирандион-2,4-дигидроацетовая кислота).

В ряду пирана имеются вещества с инсектицидными свойствами, а также способные отпугивать кровососущих насекомых. Примером последних препаратов может служить бутопирироноксил (индалон).

Как указывалось выше, различные производные кумарина обладают свойствами антикоагулянтов крови, что позволяет использовать их в качестве средств борьбы с грызунами. При систематическом поедании пищи, содержащей производные кумарина, происходит внутреннее кровоизлияние и животные гибнут. В качестве зооцида выпускается препарат варфарин (зоокумарин).

Наряду с зооцидами в ряду производных кумарина найдены активные фунгициды, гербициды и инсектициды, но практического применения они пока не получили. Соли замещенного пиперидиния предложены в качестве

вирусоцидов и фунгицидов. Микробиологической активностью обладают соли алкилпиридиния.

Практический интерес представляют замещенные пиридоны-4, среди которых найдены активные гербициды. Из этой группы веществ для избирательной борьбы с сорняками в посевах хлопчатника, кукурузы и некоторых других культур предложен флуридон. Флуридон предложено также применять для борьбы с водной растительностью.

Никотиновая кислота и ее производные обладают свойствами регуляторов роста растений.

Пиклорам – весьма активный героцид продолжительного действия. Он поражает не только однолетние растения, но и многолетние корнеотпрысковые растения. В почве может сохраняться весьма продолжительное время, что затрудняет его использование для защиты различных сельскохозяйственных культур.

Многие производные пиридина обладают также фунгицидными свойствами. Практическое применение получил S-бутил-5-(4-трет-бутилбензил)-N'-(пиридилимино)дитиокарбонат (бутиобат; денмерт).

Бутиобат обладает системным действием. Механизм его действия основан на нарушении процесса нормального образования стериннов.

## **ЯДОХИМИКАТЫ И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА**

Химические средства защиты растений, сельскохозяйственной продукции, борьбы с вредителями и переносчиками опасных болезней играют большую роль в сельском хозяйстве.

Применение пестицидов в 2-3 раза сокращает затраты труда в сельском хозяйстве, позволяет сохранять продукцию в гораздо большем количестве. Высокая экономичность пестицидов обуславливает рост их применения. Мировой ассортимент пестицидов насчитывает более 100 тыс. наименований на основе более чем 700 химических соединений, принадлежащих к самым различным классам. Наиболее распространенные: хлорорганические пестициды – галогидропроизводные полициклических и ароматических углеводородов, углеводородов алифатического ряда; фосфорорганические пестициды – сложные эфиры фосфорных кислот; карбаматы – производные карбаминовой, тио- и дитиокарбаминовой кислот; азотсодержащие пестициды – производные мочевины, гуанидина, фенола.

Пестициды классифицируют по их целевому назначению: гербициды, инсектициды, фунгициды, зооциды, бактерициды, дефолианты и т.д.

Признавая несомненный положительный эффект применения пестицидов, следует учитывать их отрицательное воздействие на

окружающую среду.

Благодаря подвижности агрохимикаты проникают в глубокие слои почвы, попадают в грунтовые воды, переходят в атмосферу. При использовании даже наименее летучих пестицидов более 50% активных веществ в момент воздействия переходят прямо в атмосферу, а для таких пестицидов, как ДДТ и диэldrин характерна дистилляция с парами воды на земной поверхности. Часть пестицидов потоками ветра осажается в районах, отдаленных от места применения. Таким образом, пестициды в конечном итоге попадают в различные экосистемы, включая океан, пресноводные водоемы, наземные биомы и др. Поглощаясь корневой системой растений в наземных экосистемах, пестициды по пищевым цепям попадают в организмы животных и человека.

Подавляющее большинство пестицидов – кумулятивные яды, токсичное действие которых зависит не только от концентрации, но и от длительности воздействия. В процессе биоаккумуляции происходит многократное повышение концентрации пестицида по мере его продвижения по пищевым цепям. В основном пестициды характеризуются высокой устойчивостью в природных средах (ДДТ сохраняется в почвах 4-10 лет, атразин – 5-7 лет, альдрин – 2-3,5 года, диэldrин в воде – 20 лет).

Отрицательное воздействие пестицидов на экологические системы проявляется в уменьшении биологической продуктивности фитоценозов, видового разнообразия животного мира, снижении численности полезных насекомых и птиц, что приводит к нарушению связей в биоценозе и может привести его к разрушению. Так, в Швеции применение пестицидов привело к гибели птиц-хищников: пустельга, филин, ушастая сова, орлан-белохвост. При интенсивном использовании пестицидов нарушается микробиоценоз почв. В результате применения химических средств защиты растений отмечены случаи спонтанной гибели рыбы, свидетельствующие о нарушении всех высших форм жизни в воде.

Пестициды биологически активны, высокотоксичны и потенциально опасны как яды для человека. Среди высокотоксичных для человека и животных такие пестициды, как бромистый метил, базудин, альдрин, ДДТ, линдан. Производство и применение некоторых пестицидов в настоящее время в ряде стран запрещено.

Возможное отрицательное воздействие на организм человека связано со следующими особенностями пестицидов:

- 1) способность к опухолеобразованию;
- 2) мутагенная активность;
- 3) тератогенная активность (нарушение нормального развития зародыша);
- 4) аллергенность.

Учитывая отрицательное воздействие пестицидов на окружающую среду и

токсичность для человека, их применение разрешается только при строгом соблюдении мер безопасности и в соответствии с установленными нормативами. Необходим также строгий контроль за остаточными количествами пестицидов в объектах окружающей среды, который осуществляют экологические службы.

Химическая экология – это наука о химических взаимоотношениях между живыми организмами или между живой и неживой природой. Эти взаимоотношения характеризуют саму жизнь, а потому представляют собой предмет сложных и безграничных исследований. Для большинства организмов основной вопрос существования состоит не в том, как жить лучше, а в том, как вообще жить. Первая необходимость для них – это найти средства, чтобы приспособиться к среде или приспособить ее к своим потребностям. Биологически активные молекулы могут играть (например, в случае феромонов) роль передатчиков категорической информации, которая переводится на язык рефлексов с помощью специализированных рецепторов. Они могут также (например, в случае химических средств защиты) воздействовать и непосредственно. Кроме того, эти вещества могут служить для выполнения строго определенных биологических задач (например, стерины). Прогрессирующая деградация биосферы и угроза, которую человек создал для окружающей его среды и тем самым для своего собственного будущего, привели к необходимости с пристальным вниманием отнестись к окружающей среде, защитить ее и понять ее взаимосвязи. Это изменение в подходе человека к окружающей его среде вызвало целый ряд новых тенденций, одной из которых является стремление к лучшему пониманию природы. Химическая экология – один из ключей, позволяющих подойти к такому пониманию.

## **ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ**

Только сейчас, в конце XX в., человек пришел к выводу, что любой его попытке заглянуть в будущее должно предшествовать изменение его представлений о природе. В 1970 г. Кусто напомнил нам, что жизнь без воды невозможна, и объяснил, что загрязнение воды, где бы оно ни происходило, есть процесс отравления, равносильного смерти. Проблема загрязнения окружающей среды вынудила людей всей планеты найти общий язык: для всех них абсолютно необходимо сохранить в целостности биосферу.

В природе нарушение равновесий происходит непрерывно и ежеминутно, но при этом они восстанавливаются; эти равновесия составляют динамическое единство и участвуют в циклических процессах природы. Особенность воздействия человека на природу состоит в том, что вызываемые при этом нарушения равновесия по большей части необратимы. Таким образом, к любознательности, которой вчера мог довольствоваться натуралист, сегодня должно прибавиться сознание необходимости защитить природу.

Жизнь на Земле возникла, вероятно, три миллиарда лет назад. За ничтожный по сравнению с этим сроком период сознательной жизни человечества мы можем наблюдать результаты, вызванные безжалостной необходимостью приспособления вида к изменяющимся условиям среды. Толчком к видовым изменениям служили строго определенные мутации, поскольку роскошь функционально необязательных мутаций могут позволить себе только приспособившиеся виды. В целом сегодняшняя картина природы очень сложна. Эволюция – это усложнение. Однако нельзя не почувствовать, что из хаоса постепенно и настойчиво складывается порядок. Разумеется, речь идет только о впечатлении, и следует избегать современного варианта «доктрины о предопределении», который мог бы родиться из такой констатации. Геродот писал: «За долгое время может произойти лишь то, что наиболее вероятно». Добавим к этому, что за долгое время может сохраниться только то, что необходимо. Приложение критерия жизненной необходимости к результатам случайных мутаций и обусловило ту прогрессирующую приспособляемость организмов к среде, которую мы называем эволюцией.

Живые организмы, принадлежащие к растительному или животному царству, влияют на свое окружение путем взаимно перекрещивающего действия различных молекул. Эти взаимодействия могут происходить между животными, между растениями, между животными и растениями или между растениями и животными. Добавим еще к этому воздействие неживой природы на животных и на растения. Изучение таких взаимодействий, а также химических веществ при посредстве которых они осуществляются, и составляет предмет химической экологии. В определенном смысле слова химическая экология – это следствие возникшей необходимости пересмотреть представления о природе. По самому своему определению экология – это наука о взаимоотношениях организма и среды. Согласно давней классификации, следует различать аутоэкологию и собственно экологию, демэкологию, изучающую динамику популяций, и синэкологию, которая рассматривает взаимоотношения организмов между собой. Поскольку синэкология интересуется только межвидовыми взаимосвязями, то химическую экологию правильно было бы назвать биоценотической экологией, так как этот термин относится и к межвидовым, и к внутривидовым взаимосвязям. Успехи химической экологии во многом обязаны (особенно после 1950 г.) появлению новых физико-химических методов исследования. Это и понятно, так как многие из изучаемых ею взаимодействий осуществляются с участием очень малых количеств вещества. Современные же методы исследования (спектроскопия ядерного магнитного резонанса с преобразованием Фурье, масс-спектрометрия и рентгеноструктурный анализ) позволяют установить структуру вещества, имеющегося в субмиллиграммовом количестве. Основы химической экологии хорошо изложены Флоркиным в 1966 г.; он разработал также терминологию и дал ряд интересных определений, к рассмотрению которых мы еще вернемся. В его рассуждениях о

биохимическом континууме сформулированы основные идеи и направление сегодняшней химической экологии. «...Становится очевидным, – говорит Флоркин, – что в системе биохимического континуума происходит циркуляция специфических молекул или макромолекул, являющихся носителем определенной количественной информации». Однако химические взаимодействия не исчерпываются лишь передачей закодированных сообщений. Использование химических веществ для защиты или нападения встречается на всех уровнях эволюционного развития. Человеку пришлось дорого заплатить за науку, пока он не узнал, что такое ядовитые животные и растения. Смертность от укусов змей, скорпионов и пауков или от отравления бледной поганкой все еще высока.

Сложность взаимоотношений между организмами побудила ряд авторов заняться вопросами терминологии и классификации. Прежде всего, учитывается характер воздействия данного организма на среду – является ли оно межвидовым или внутривидовым. Затем рассматриваются последствия этого воздействия – являются ли они благоприятными или вредными для оказывающего его вида, т.е. увеличивают или уменьшают они степень приспособления данного вида к среде. В таблице приведена схема классификации, предложенная в 1971 г. Уиттейкером и Фини. К числу веществ, обладающих межвидовым или, как говоря иначе, аллелохимическим действием, относятся алломоны и кайромоны. Первые дают преимущества тем организмам, которые их вырабатывают; к их числу относятся отпугивающие и защитные вещества, яды, приманки и т.п. Вторые приносят пользу организмам испытывающим их воздействие; таковы факторы роста, сигналы опасности, вещества, обеспечивающие симбиоз животных и растений и др. К числу же веществ, обладающих внутривидовым характером действия, относятся различные типы феромонов, ингибиторы роста и аутоксины.

Взаимодействие, при котором происходит передача информации от организма к организму (безразлично, принадлежат ли они к одному или к разным видам), предложено называть «семиохимическим». Передача информации с помощью молекул, безусловно, есть один из аспектов кибернетики. Мы увидим в дальнейшем, что каждая молекула соответствует настоящему сигналу, потенциальным носителем которого она является. Автоматизм поведения насекомых связан приятием таких сигналов. Расшифровка этих химических сообщений представляет собой одну из очень интересных задач химической экологии; она позволит лучше понять характер взаимосвязей в экологических системах, а возможно, и управлять ими при помощи весьма тонкого инструмента.



**Классификация различных типов химических воздействий организма на среду**  
(по Уиттсейкеру и Финни)

<p>I. Вещества, участвующие в межвидовых (аллелохимических) взаимодействиях</p> <p>A. Алломоны (приносят пользу организму-продуценту)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Отпугивающие вещества</li> <li>2. Вещества, прикрывающие бегство (чернильная жидкость у головоногих)</li> <li>3. Супрессоры (антибиотики)</li> <li>4. Яды</li> <li>5. Индукторы (вызывают образование галлусов, узелков и т.п.)</li> <li>6. Противоядия</li> <li>7. Приманки (привлекают добычу к организму-хищнику)</li> </ol> <p>Б. Кайромоны (приносят пользу организму-реципиенту)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Вещества, привлекающие к пище</li> <li>2. Индукторы, стимулирующие адаптацию (например, фактор, вызывающий образование шипов у коловраток)</li> <li>3. Сигналы, предупреждающие реципиента об опасности или о токсичности</li> <li>4. Стимуляторы (факторы роста)</li> </ol> <p>В. Депрессоры: отбросы и подобные им продукты, отравляющие реципиента, не увеличивая приспособляемости производящего их организма к окружающей среде</p> <p>II. Вещества, участвующие во внутривидовых взаимодействиях</p> <p>A. Аутоксины (отбросы, токсичные для организма-продуцента и не приносящие пользы другим видам)</p> <p>Б. Аутоингибиторы адаптации: сдерживают численность популяции в таких пределах, чтобы она находилась в равновесии с окружающей средой.</p> <p>В. Феромоны</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Половые феромоны</li> <li>2. Общественные феромоны</li> <li>3. Феромоны тревоги и обороны</li> <li>4. Феромоны-метчики (отмечают территорию обитания и т.п.)</li> </ol>
--

На знании этого химического языка могут быть основаны методы, позволяющие сохранить природные равновесия. Такие методы являются прекрасным подспорьем в борьбе с загрязнением среды. Так, современный способ борьбы с мухами цеце – переносчиками сонной болезни – состоит в разбрызгивании инсектицидов часто над весьма обширными территориями. Нельзя ли было бы избежать связанных с этим загрязнений и очевидного массивного поражения окружающей среды, если бы мы лучше были знакомы с биологией и биохимией насекомых?

*Химическая экология* – важный поворотный пункт в эволюции. Опираясь на нее, человек пытается понять природу и разумно ее контролировать. Он сознает разрушительные последствия своего прогресса. Достаточно ли будет этого сознания, даст ли оно человеку эффективные средства для того, чтобы предотвратить разрушение природы? Оно зашло слишком далеко, и необходимо срочное

оздоровление. Но слишком запоздалый запуск механизма обратного действия часто лишь задерживает наступление окончательной катастрофы. Достижения химической экологии позволяют по-новому взглянуть на природу, и будущее взаимоотношений человека с окружающей средой можно рассматривать в конструктивном аспекте. Однако, как считает Эйзнер, предсказательная сила химической экологии еще мала, а влияние последней на становление современного общества все еще ничтожно. Слишком много деталей взаимоотношений между живыми организмами остаются невыясненными; дальнейшая судьба молекул, участвующих в процессе самоотравления, зачастую неизвестна. По оценке Кусто, за последние двадцать лет интенсивность жизни во всех морях и океанах планеты снизилась по меньшей мере на 30%.

Различные виды взаимоотношений, между организмами, обсуждаемые в настоящем «Введении в химическую экологию», имеют одну общую черту. За исключением тех разрушительных воздействий, которые человек оказывает на окружающую его среду, все они имеют целью обеспечить сохранение вида. Таким образом, самосохранение и успешное развитие живых особей – это скрытые движущие причины их взаимодействия со средой.

Установление строения биологически активных молекул, обеспечивающих такое взаимодействие, – важная задача химии природных соединений. Как замечает Шойер, химия природных соединений всегда полна неожиданностей как в том, что касается архитектуры молекул, так и в том, что касается биологического механизма их образования. Природа остается огромным каталогом моделей. Успешное познание этих моделей невозможно без тесного сотрудничества биологов и химиков. Если возможности научного предвидения – и тем самым научно обоснованного действия – пока еще невелики, то все же многие вещества обладают такой биологической активностью, которая позволяет найти для них особое применение (например, в случае антибиотиков).

## **ОБЩИЙ ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПРИРОДЕ**

В романе Томаса Манна «Волшебная гора» описываются злоключения путника, который имел неосторожность заснуть под сенью анчара (*Antiaris toxicaria*). Листья этих больших деревьев выделяют мелкие капельки, образующие в окружающем воздухе ядовитый аэрозоль. Известно, что *Antiaris toxicaria* содержит кардиотоксические стероидные гликозиды. В Центральной Америке произрастает ядовитое дерево из семейства *Euphorbiaceae*, которое местные жители называют «мансенилья» (так же называется крепкое испанское вино). У этого дерева ядовиты не только плоды, но и едкий латекс, стекающий с ветвей и оставляющий на

коже долго не заживающие язвы от ожогов. Жители Антильских островов благоразумно обходят стороной это дерево, виновное во множестве несчастных случаев.

Еще Плиний Старший отмечал в своих трудах, что тень от дерева грецкого ореха отравляет те растения, на которые она падает. Сегодня мы знаем, что фитотоксическим началом орехового дерева является 5-окси-1,4-нафтохинон, называемый иначе юглоном. Вместе с дождем он попадает из листьев в почву. Юглон ядовит для злаковых культур, помидоров, яблонь и других растений. При концентрации в 10 миллионных долей (м.д.) он снижает рост помидоров на 50%, а при концентрации 100 м.л. вызывает полную гибель. Кроме того, юглон ядовит и для мелких животных, на которых в малых долях он действует как успокаивающее средство (транквилизатор). Отчетливое угнетающее действие оказывает и на рост грибов и бактерий. Особенно богаты юглоном корни дерева грецкого ореха, где он содержится не в свободном виде, а в форме 5-(O)-глюкозил-1,4,5-триоксинафталина. Этот гликозид неустойчив и легко превращается в 1,4,5-триоксинафталин, который так же легко окисляется затем в юглон. На примере юглона мы познакомились с весьма распространенным в природе типом межвидового взаимодействия, называемого аллелопатией. Подобного рода эффекты, оказывающие действие на расстоянии, называются аллелохимическим действием. В Калифорнии группа растений, образующих устойчивую ассоциацию («мягкий чаппараль»), в которую входят *Salvia leucophylla* и *Artemisia californica*, угнетает находящиеся поблизости злаковые растения, выделяя в большом количестве летучие терпены. Во время сухого сезона эти терпены попадают в почву прямо из воздуха (интересный пример связывания паров эфирных масел силикатным адсорбентом!). Вокруг зарослей мягкого чаппарала возникают лишенные растительности зоны, иногда простирающиеся на несколько метров. Подобный же эффект вызывают и некоторые сообщества средиземноморских растений, содержащие розмарин. Другое сообщество растений, в Калифорнии называемое «жестким чаппаралем» (сюда входят *Adenostoma fasciculatum*, *Arctostaphylos glauca* и *A. glandulosa*), вырабатывает фенольные соединения, которые растворяются в дождевой воде и угнетают рост окружающих трав. Очень показательны то, что после пожара злаковые культуры растут очень быстро, если только не возобновляется жесткий чаппараль. Среди продуцируемых последним фенольных соединений обнаружены п-оксикоричная кислота и гликозид гидрохинона – арбутин, из которого легко образуется п-бензохинон. Растение *Encelia farinose*, произрастающее в Америке в зоне пустынь, содержит 3-ацетил-6-метоксобензальдегид – ингибитор роста растений, также попадающий в почву с дождевой водой. Корни персикового дерева содержат в большом

количестве амигдалин, который может распадаться с образованием глюкозы, бензальдегида и синильной кислоты. Цианогенез, как называют способность некоторых растений выделять синильную кислоту, – явление, известное уже несколько веков. И люди, и домашний скот часто становились жертвами этого явления. В суточном рационе муки, получаемой из плодов нигерийской кассавы, может содержаться до 35 мг HCN, что составляет половину летальной дозы. Обычно источниками синильной кислоты являются циангидриды, образующиеся из сахаров, или производные аминокислот (в частности, фенилаланина и тирозина). Известно около 800 видов растений, относящихся к 70-80 разным семействам, которые способны к образованию синильной кислоты.

В корнях овса накапливается кумарин скополетин – тоже сильный ингибитор. У подсолнечника *Helianthus annuus* обнаружены различные вещества, ингибирующие рост растений – хлорогеновая кислота, скополетин и другие. Многие вересковые вырабатывают вещества, препятствующие развитию корневых волосков, и тем самым мешают укоренению сосны и ели в лесопосадках.

Прорастание семян растения-паразита *Striga lutea* стимулируется стриголом – веществом, выделяемым корнями растения-жертвы.

В настоящее время число известных аллелохимических эффектов уже весьма велико. Во многих случаях ингибиторами роста являются обычные для растений вещества: терпены, ароматические кислоты, фенолы. Примерами могут служить п-оксибензойная кислота, ванилиновая кислота, феруловая кислота, п-кумаровая кислота и их аналоги. Эти фенольные соединения под действием почвенных бактерий превращаются в хиноны, агрессивность которых по отношению к строительным веществам клетки (прежде всего, за счет реакций с аминокруппами белков) хорошо известна. Как правило, для самих растений-продуцентов эти вещества не ядовиты. Однако случаи самоотравления некоторых популяций растений продуктами собственного метаболизма иногда все же наблюдаются – например, у эвкалиптов. Нетоксичность этих веществ для производящих их растений обусловлена, вероятно, тем, что они содержатся в растениях в виде нетоксичных гликозидов, находящихся в вакуолях в коре.

Взаимодействие между растениями и животными осуществляется самыми различными способами. Средства, которыми растение защищается от животных, начиная с шипов и кончая алкалоидами и кардиотоксичными стероидными гликозидами, многообразны. В простейшем случае растение может иметь неприятный вкус, быть горьким или неудобоваримым (например, при высоком содержании белково-танниновых комплексов). Но вершина эволюции, наверно, достигнута теми растениями, которые биосинтезируют гормоны насекомых. Гусеницы бабочки *Cesoria*

погибают, если в их пищевом рационе оказывается одна миллиардная доля понастерона А (данные Риддифотра). Аналогом ювенильных гормонов насекомых является другой сесквитерпеноид – ювабион, выделяемый из древесины пихты *Abies balsamea*; он препятствует превращению личинок насекомых во взрослые особи. Биологическая активность ювеноидов мало специфична и наблюдается уже у таких сесквитерпенов, как фарнезол. Но биосинтез экдизонов у растений не может не изумлять биохимика, так как ряд стадий в этом биосинтезе требует большого расхода энергии.

Некоторым растениям в период цветения необходимы насекомые-опылители, которых им нужно привлечь. Однако в иное время эти растения должны защищаться от тех же насекомых. Этот двойственный характер взаимоотношений растения с насекомым иногда проявляется в изменении равновесия биосинтеза гексенола и гексенала: первое из этих веществ является аттрактантом, а второе – репеллентом насекомых. Привлечение насекомых душистыми веществами цветов, способствующее опылению, является классическим примером межвидовых химических взаимодействий.

Пчелы, собирая пищу (пыльцу и нектар), как правило, старательно избегают те растения, пыльца которых либо мало питательна (например, хвойные), либо представляет для них опасность. Но при неблагоприятных условиях они бывают вынуждены собирать пыльцу с лютиков, конского каштана и серебристой липы – и погибают массами от этой ядовитой для них пищи. Цветы серебристой липы токсичны для многих насекомых, трупы которых усеивают подножья этих деревьев в пору цветения. Травоядные животные – тоже частые жертвы ядовитых растений вроде болиголова или лютика. В Западных штатах США в некоторых стадах наблюдается удивительная извращенность вкуса: животные ищут и поедают именно ядовитые бобовые растения; напрашивается сравнение с алкоголизмом и наркоманией у человека. Известно, что у козы с удовольствием поедают табак, так как они нечувствительны к никотину. Они любят также и рододендроны, которые, однако, для них ядовиты. Коровы тоже большие любительницы табака и отравляются им, когда, на свою беду, забредут на засеянное им поле.

Итак, явление химического взаимодействия между живыми организмами имеет общий характер. Это взаимодействие начинается, очевидно, на уровне биосферы. Ежегодно в воздушное пространство планеты поступает около 1 млрд. т летучих органических веществ. Уриссон измерил количество растительного воска, образующего аэрозоли вокруг хвойных лесов; профильтровав 1980 м<sup>2</sup> воздуха, они получили 18 мг воска, состоящего преимущественно из углеводов. Особенно интенсивное распыление кутикулярного воска в окружающий воздух характерно для сосен. Возможно, здесь имеет место эффект острия иглы,

создающий электрическое поле, которое и диспергирует воск до состояния аэрозоля. Голубоватый ореол, наблюдаемый иногда над хвойным лесом, может быть обусловлен именно таким твердым аэрозолем. Количество органического вещества, выносимого реками в океан, тоже весьма значительно, так же как и количество вещества, выпускаемого в океан его обитателями – в первую очередь планктоном. Растворенная или мелко диспергированная в воде океана органическая материя определенно играет роль питательной среды и участвует в сложных биохимических циклах. Некоторые из солубилизованных органических веществ могут иметь иное предназначение. При посредстве этих веществ (для которых предложен термин химические телемедиаторы) поддерживается биологическое равновесие между обитателями океана. Эти телемедиаторы, ответственные за взаимоотношения между особями одного и того же или разных видов, чрезвычайно интересны для химической экологии.

Исключительно важную роль в природе играют взаимодействия между неорганической материей и растениями, а также между неорганической материей и животными, осуществляющиеся при посредстве растений. Растения поглощают и накапливают в своих тканях большое число элементов из окружающей их среды. Эти элементы отнюдь не всегда для них необходимы (например, плутоний). Наиболее распространенными среди растений элементами являются: С, Н, О, N, P, S, Ca, Mg, K, Fe, Mn, Cu, Cl, B, Mo, Co, Si, Se. Достаточно распространены среди низших и высших растений как наземного, так и морского происхождения органические соединения, содержащие хлор и бром. В 1 кг морской воды содержится около 50 мкг йода, но некоторые водоросли способны поглощать его в очень больших количествах. Так, у *Laminaria digitata* содержание йода составляет около 1% сухого веса. Наличием различных йодзамещенных производных тирозина обусловлен, вероятно, терапевтический эффект, оказываемый ваннами из морских водорослей (талассотерапия).

Некоторые растения (например, *Astragalus*) поглощают из почвы и накапливают селен, что также представляет опасность для скота. Из 500 видов растений Северной Америки 25 являются токсичными из-за своей способности накапливать селен. Многие растения, накапливающие селен и нуждающиеся в нем для своего развития, обладают характерным отталкивающим запахом, резкость которого зависит от количества селена. Среди летучих продуктов, выделяемых этими растениями, был обнаружен диметилселенид.

Накопление кремния часто связано с наличием у растения физических средств защиты: формирование шипов, острых режущих поверхностей и т.п. может зависеть от его концентрации в

специализированных структурах. Наличие кремниевых гелей в клетках эпидермы позволяет растению контролировать процесс испарения.

### **ХИМИЧЕСКОЕ ОРУЖИЕ В БОРЬБЕ ЗА СОХРАНЕНИЕ ВИДА: ОТ ТОКСИНОВ И ЯДОВ ДО СРЕДСТВ МАСКИРОВКИ**

Химическое оружие действует как средство нападения в тех случаях, когда животное имеет усовершенствованный эволюцией орган для нанесения, разбрызгивания или впрыскивания яда. Агрессивное поведение – явление редкое в природе (исключение представляет человек), и у большинства животных нападение – это лишь защитная реакция. Имеющееся оружие используется также для добывания пищи. Если же токсичные вещества находятся в самом организме-производителе или эти вещества, вырабатываемые специализированным органом, не выводятся из организма, то оборонительный характер такого оружия проявляется только в случае нападения на организм-производитель. Отравление агрессора выглядит тогда, как несчастный случай, вызванный столкновением двух несовместимых типов метаболизма. Утверждать, что эволюция последовательно совершенствовалась такие средства химической защиты для сохранения видов, было бы очевидным проявлением витализма. В лучшем случае можно предположить, что из всего множества возможных способов адаптации до наших дней сохранились лишь те, которые обеспечивали их владельцам наилучшие шансы на выживание. Горькие или ядовитые растения служат прибежищем для тех насекомых, которые способны использовать их как пищу. Другим приемом оборонительной тактики, о времени появления которого в ходе эволюции судить очень трудно, является сочетание предупреждающей окраски со средствами химической защиты. То, что мы наблюдаем сегодня, – это по-видимому, следствие огромного числа конфликтов и нескольких абсолютных необходимостей.

Все ядовитые животные могут быть разделены на три категории. К числу активных относятся все те виды ядовитых животных, которые используют свое оружие для нападения. Если же орган, вырабатывающий яд, используется исключительно в целях обороны, его владельцы относятся к категории пассивных ядовитых животных. Если наконец, токсичность животного проявляется только тогда, когда столкнувшееся с ним или напавшее на него животное отравляется, то такие ядовитые животные можно классифицировать как отравленные.

**Митотоксины, фитотоксины и антибиотики.** Отравление человека или домашних животных ядовитыми грибами (митотоксикоз) – явление, давно известное. Эрготизм, вызываемый алкалоидами спорыньи ржи, в былые времена носил характер эпидемии. Употребление в пищу муки, содержащей эти алкалоиды, приводит к тяжелым поражениям

организма: эпилептическим конвульсиям и контрактурам («злая корча») или гангрене конечностей («антонов огонь»). Ядом в данном случае являются производные лизергиновой кислоты: эрготамин и другие полипептидные эргоалколоиды. Отравление продуктов питания токсинами низших грибов – явление весьма распространенное в повседневной жизни. В испорченном зерне, которое при скармливании скоту вызвало его отравление, была обнаружена культура *Penicillium rubrum*; причиной отравления оказались продуцируемые этим грибом рубратоксины, в особенности рубратоксин В. Эстрогенизм у домашних свиней вызывается попаданием в их корма инфекции *Fusarium graminearum* (*Gibberella zeae*). Веществом, вызывающим это гормональное расстройство, является зеараленон. Молодые самцы под действием зеараленона феминизируются, а у самок наблюдается повышенная активность яичников (гиперфолликулиния) и частые выкидыши.

Химическое действие высших грибов на организм человека известно с давних пор. В Европе зловещую репутацию снискала бледная поганка (*Amanita phalloides*), и с веками эта репутация лишь упрочилась. В Северной Америке произрастают не менее опасные виды поганок, такие, как *Amanita virosa*, *A. verna*, *A. tenuifolia* и *A. bisporigera*. Отравление поганками тем опаснее, что его симптомы появляются лишь на поздней стадии, когда повреждения печени и почек уже необратимы и смертельный исход неминуем. Для поганок характерны две группы ядовитых веществ: фаллотоксины, представителем которых является фаллоидин, и аминотоксины, например  $\alpha$ -аманитин. Для человека смертельная доза аманитина равна 0,1 мг/кг: стало быть, одной бледной поганки весом 50 г, содержащей около 7 мг этого яда, достаточно, чтобы убить человека. Аманитины представляют собой бициклические октапептиды, которые подавляют биосинтез белка, воздействуя на ДНК-полимеразу эукариотических клеток (отчего блокируется процесс транскрипции РНК). Фаллотоксины представляют собой гептапептиды. В бледной поганке содержится также и противоядие – антамид. Это вещество, будучи введено в желудочно-кишечный тракт мыши в достаточно высокой дозе (5 мг/кг) и притом одновременно с ядом, полностью предохраняет это животное от отравления.

Термин «митотоксины» относится, как правило, к ядам грибов, токсичным для человека и животных: для ядовитых веществ, вырабатываемых фитопатогенными грибами или бактериями, принято название «фитотоксины».

Поскольку фитопатогенные микроорганизмы часто поражают пищевые и кормовые сельскохозяйственные культуры, установление природы фитотоксинов и отыскание средств борьбы с ними – это задачи жизненной важности.



Некоторые растения способны вырабатывать фунгицидные или фунгистатические вещества («фитоалексины») в ответ на заражение их грибами-патогенами. Так, например, в клубнях картофеля появляются лубимин и оксилубимин, а также фитуберин.

Термин «антибиоз», обозначающий токсическое действие одного живого организма на другой, был предложен Вьюменом еще в 1889 г. Несколько ранее (в 1887 г.) Пастер и Жубер установили, что рост некоторых культур микроорганизмов подавляется при введении в них аэробных бактерий. В 1929 г. Флеминг показал, что плесень *Penicillium notatum* эффективно угнетает рост стафилококков и многих других бактерий. Однако прошло еще 11 лет, прежде чем пенициллины были выделены (в индивидуальном состоянии – лишь в 1943-1945 гг.) Одновременно с этим вошло в обиход название «антибиотики» (Ваксман, 1940), которым стали обозначать вещества, синтезируемые микроорганизмами и способные уже в очень малых концентрациях препятствовать развитию других микроорганизмов. Если придерживаться такого определения, то можно рассматривать антибиотики как вещества, обладающие ярко выраженным аллелохимическим действием; обладание таким оружием дает микроорганизму-продуценту очевидное преимущество в приспособляемости к среде. Вызываемые антибиотиками эффекты во многих случаях еще мало изучены. Однако часто они действуют на уровне рибосомальных систем как ингибиторы биосинтеза белка. Сопrotивляемость микроорганизмов может быть обусловлена либо генетическими изменениями, либо приспособлением их ферментативных систем. Микроорганизмы – продуценты антибиотиков принадлежат к различным семействам, преимущественно к низшим грибам, бактериям и актиномицетам (*Streptomyces*). Оценка антибиотической активности почвенных актиномицетов показала, что из 10000 изолированных из почвы штаммов около 2500 способны синтезировать антибиотики. Антибиоз – это логическое последствие непрекращающейся войны между микроорганизмами.

*Химические средства защиты у членистоногих.* Эволюционное развитие членистоногих привело к появлению у них широкого арсенала средств химической защиты (а нередко и нападения), в котором имеется большое число ядов и множество приспособлений для введения их в организм противника. Хотя ядовитые вещества убивают противника не всегда, их действия достаточно, чтобы отпугнуть и отогнать нежеланного пришельца. Многие позвоночные – и в их числе человек – весьма чувствительны к яду членистоногих. Знакомство с жалом пчелы или скорпиона никогда не приносит удовольствия. Согласно экологической классификации, защитные вещества членистоногих, обладающие аллелохимическим (межвидовым) действием, должны быть отнесены к

алломонам, т.е. к веществам, способствующим лучшей адаптации производящего их организма к окружающей среде.

Жалящие перепончатокрылые, такие, как пчелы, осы и шершни, обладают весьма совершенным аппаратом, позволяющим им впрыскивать свой яд в тело противника. В секретирующих яд железах этих трех видов насекомых содержатся гистамин, фосфолипаза А и гиалуронидаза. У ос и шершней, кроме того, в состав яда входят фосфолипаза В и серотонин (а у шершней еще и ацетилхонин). В тех же железах находятся также низкомолекулярные белки и высокоактивные пептиды, например апамин и меллетин из желез пчелы. Апамин, в состав которого входит 18 аминокислот, воздействует на центральную нервную систему и изменяет сосудистую проницаемость кожного покрова ( $LD_{50}$  для мышей 4 мг/кг). Меллетин, состоящий из остатков 26 аминокислот, является главным компонентом пчелиного яда ( $LD_{50}$  для мышей 3,5 мг/кг); он обладает гемотологическим действием, вызывает сокращение мускулатуры и является нейротоксином, подавляющим ганглионарный синапс.

В нейротоксинах разных скорпионов имеется одинаковая последовательность аминокислот. Выделены четыре основных нейротоксина, молекулярный вес которых около 7000. Все они состоят из одной-единственной полипептидной цепи, стягиваемой четырьмя дисульфидными мостиками. Последовательность аминокислот в этих белках ( $LD_{50}$  для мышей 10-20 мкг/кг) установлена полностью. Содержащийся в яде скорпионов 5-окситриптамин, по-видимому, не оказывает токсического действия, а только вызывает жгучую боль в месте укуса.

Не меньшее число несчастных случаев связано с укусами пауков. У человека, укушенного южноамериканским *Phoneutria nigriventer*, сначала наблюдается расстройство зрения и потеря сознания, а затем наступает смерть; укус сопровождается невыносимой местной болью. В яд этого паука входят гистамин, серотонин, полипептиды и протеолитический фермент. Латродектизм – заболевание, нередкое в районе Средиземного моря; оно поражает как животных, так и человека. У последнего оно проявляется в запоздалом ощущении боли, которая становится непереносимой, в появлении судорог и различных расстройств, в эдеме лица с конъюнктивитом, анурии, тахикардии, ооченении мышц и т.д.

Впрыскивание муравьиного яда вызывает у человека болезненную реакцию, однако смертельные исходы редки. Тем не менее, муравьи становятся стихийным бедствием там, где они могут беспрепятственно размножаться, например, в бассейне реки Амазонки. Муравьи не только используют свой яд для защиты, но и убивают им мелких животных (прежде всего, насекомых), которыми они питаются. Ядовитая железа

рыжего муравья (*Formica rufa*) содержит от 20 до 70% муравьиной кислоты, являющейся главным компонентом секрета.

Число насекомых, секретирующих бензохиноны, очень велико. Во многих случаях хиноны находятся в смеси с углеводородами или алифатическими альдегидами; эти «разбавители», вероятно, облегчают проникновение токсичных бензохинонов через кутикулярный слой. Этилбензохинон и толухинон, вырабатываемые мучным жуком *Tribolium*, окрашивают в розовый цвет зараженную им муку вследствие взаимодействия с аминогруппами белка.

У живущих на поверхности стоячих прудов и заводей жуков-вертячек (*Gyrinidae*) в пигидиальных железах содержится пахучая жидкость, которую они выбрасывают при прикосновении к ним противника; эта жидкость ядовита для рыб.

У различных видов термитов термиты-солдаты вооружены специальной секретируемой жидкостью, быстро затвердевающей на воздухе и склеивающей челюсти и конечности пораженного ею противника. В состав этой жидкости, которой термиты могут плевать, входят бензохинон, терпены и другие токсичные вещества.

Божьи коровки (*Coccinellidae*) спасаются от птиц, накапливая в организме чрезвычайно горькие алкалоиды, например кокцинеллин, аделин и др. Эти алкалоиды выбрасываются с гемолимфой при рефлекторном кровотоке.

**Яды позвоночных.** В яды жаб входят такие биогенные амины, как адреналин, норадреналин, индололкиламины (буфотенины) и буфотоксины. Они секретируются околотитовидными железами и кожей жаб. Высушенная кожа жаб издавна используется в китайской медицине. Буфотоксины представляют собой продукты сочетания буфогенинов – например, буфоталина – с субериларгинином. Буфоталин входит в группу стероидных сердечных ядов, причем большинство из них встречается в растениях. Некоторые кардиотоксичные стероиды встречаются и у жаб, и у растений, в частности хеллебригенин, выделенный из морозников (*Helleborus*). Яды жаб и некоторых лягушек содержат белки, обладающие гемолитическим действием, влияющие на кровяное давление и т.д. Железы и кожа саламандр выделяют целый набор биологически активных соединений: биогенные амины, белки, стероиды и алкалоиды. *Salamandra maculosa* содержит стероидный алкалоид самандарин. Изучение тарихотоксина, вырабатываемого обитающими в Северной Америке саламандрами *Taricha torosa* и *T. rivularis*, показало, что он идентичен тетродотоксину – сильнейшему яду рыб.

Первоначально тетродотоксин был выделен из икринок и печени рыбы *Sphaeroides rubripes* (*Tetraodontidae*). Несмотря на строгую регламентацию кулинарной обработки этой рыбы, в Японии, где она

известна под именем «фугу», все еще нередки случаи смертельного отравления ею. Тетродотоксин блокирует перенос натрия через мембраны нервных и мышечных клеток, подавляя таким образом передачу следующего за мгновенной стимуляцией импульса (батрахтоксин, вызывающий деполяризацию клеточных мембран за счет усиления транспорта ионов натрия, является, очевидно антагонистом тетродотоксина).

Вырабатываемые специализированными железами токсины рыб имеют, как правило, белковую природу. Следует выделить в особую группу тех рыб, токсичность которых имеет сезонный характер: они опасны только в определенное время года или только в определенных географических районах (например, Lutjanidae, Serranidae и Acanthuridae). Употребление в пищу этих рыб очень часто приводит к несчастным случаям среди жителей тропиков. По-видимому, токсины таких временно ядовитых рыб вырабатываются не в них самих, а в поедаемом ими фитопланктоне (прежде всего, в водорослях); в организме рыб они только накапливаются. Болезнь, известная под названием «сигуатерра», может быть вызвана употреблением в пищу разных видов рыб, но во всех случаях рыба была выловлена вблизи коралловых рифов.

Пахутоксин, выделенный из слизи рыб *Lentiginosus*, представляет собой сложный эфир холина с 3-оксигексадекановой кислотой.

Яды пресмыкающихся – это смеси полипептидов, белков и ферментов. Известны только два вида ядовитых ящериц (из семейства *Helodermatidae*); их яд содержит гиалуронидазу и фосфолипазу А, но в нем нет специфических белковых токсинов. Яды змей из семейств *Hydrophiidae* (морские змеи), *Elapidae* (кобры и мамбы), *Viperidae* (гадюки) и *Crotalidae* содержат множество гидролитических ферментов: гиалуронидазу, фосфоэстеразы, нуклеотидазу, холинэстеразу, фосфолипазу А, эстеразы, экзо- и эндопептидазы, ферменты, вызывающие коагуляцию, и ряд других.

**Биоломинесценция.** Живущий в Японском море рачок *Cyprinida hilgendorffii*, обороняясь, выпускает в воду жидкость, образующую светящееся облачко и этим отвлекает внимание противника. Постановка такой «световой завесы» осуществляется с помощью двух желез, из которых одна содержит люциферин, а другая – фермент люциферазу.

Обитатели морских глубин способны лишь к одному виду восприятия, а именно к восприятию абстрактных световых узоров. Однако эти узоры имеют строго определенный характер. У хищных рыб весьма распространена обманывающая иллюминация. Известно также около 150 видов рыб-фонарей, классифицируемых иногда по их световому узору.

Световая сигнализация светляков иногда очень сложна. Смысл ее заключается в том, чтобы обеспечить взаимное узнавание особей одного вида. У североамериканского светляка *Photinus pyralis* самец с

нерегулярной частотой посылает световые сигналы-вспышки, на которые отвечает самка. Выделение веществ, необходимых для хемилюминесцентной реакции и испускания фотонов, происходит под воздействием нервного импульса.

У медузы *Aequorea aequorea* процесс испускания света существенно отличается от рассмотренных выше. Голубое свечение фотофоров ее мантии обусловлено наличием особого белка – фотопротеина: для хемилюминесцентной реакции нужен не кислород, а только ионы кальция.

*Экологическое значение стерина* для беспозвоночных. Потребность в стеринах – одна из наиболее общих черт для всего животного мира. Особенно необходим холестерин, являющийся одновременно строительным материалом для клеточных структур и ключевым продуктом в биосинтезе ряда метаболитов. Клетки, способные развиваться в отсутствие стерина, например клетки бактерий, относятся к числу примитивных организмов. Обнаружение холестерина у растений и стероидных гормонов у беспозвоночных – это очень важные открытия. Многие беспозвоночные, в частности насекомые, не могут самостоятельно биосинтезировать холестерин, который им, однако, необходим. Эти животные вынуждены выискивать пищу, содержащую холестерин, или получают его косвенным путем (через пищевые цепи). Экологическое значение холестерина в природе исключительно велико. Разумеется, можно назвать и другие вещества, насущно необходимые для живых существ и потому активно ими разыскиваемые.

Весьма распространенные в растительном мире стерины с 28 и 29 атомами углерода образуются при метилировании боковых цепей в их предшественниках – производных циклоартенола. В отличие от метаболизма позвоночных, где классическим промежуточным продуктом на пути от мелановой кислоты к  $C_{27}$ -стеринам является ланостерин, у растений соответствующим промежуточным продуктом биосинтеза всех стероидных метаболитов служит циклоартенол, образующийся при циклизации сквалена.

*Схема гормонального контроля у насекомых.* Развитие насекомых контролируется двумя антагонистическими гормональными системами: одна из них секретирует ювенильные гормоны, другая – гормоны линьки. Ювенильный гормон останавливает развитие насекомого на стадии личинки и способствует дифференции ее органов в ущерб развитию имагинальных признаков. Гормон линьки (экдизон) вызывает линьку куколок; в конце личиночного периода его действие, уже не уравновешиваемое действием ювенильного гормона, приводит к всестороннему развитию органов взрослой особи (имаго). Известно, например, что экдизон индуцирует биосинтез белка, активируя синтез РНК-посредника. Секреция гормона линьки из проторакальной железы в

кровь происходит под действие еще одного гормона, называемого активационным (или экдизотропином). Этот белковый гормон вырабатывается нейросекреторными клетками мозга (интерцеребральной железой).

Ювенильный гормон секретируется находящимися рядом с мозгом железами *Corpora allata*. Впервые он был выделен Уильямсом и Лоу из бабочки *Platysamia cecropia*. Уже в 1956 г. Уильямс установил, что этот гормон обладает инсектицидными свойствами. Строение ювенильного гормона, установленное в 1967 г., было подтверждено его синтезом. Второй ювенильный гормон, выделенный из бабочек *Cecropia*, имеет только одну этильную группу в качестве боковой цепи.

Поразителен тот факт, что гормоны насекомых или их аналоги, обладающие такой же гормональной активностью, встречаются у многих растений; смысл этого с точки зрения эволюции пока неясен. Уильямс и Слама высказали предположение, что образование ювабиона у хвойных – это не что иное, как способ их защиты от насекомых. Ювабион по своему действию сходен с необходимым насекомым ювенильным гормоном, избыток которого в организме насекомого приводит, однако, к драматическим последствиям.

## ФЕРОМОНЫ

### *А. Феромоны насекомых*

#### *Общие сведения*

Название «феромон» предложено Карлсоном и Люшером. Из соединения двух греческих корней *φέρω* (переносить) и *φορμαω* (возбуждать) должно было бы получиться слово «ферромон», но ради благозвучия было решено поступиться точностью, и поэтому вторая буква «р» исчезла. Хотя кое-кто с этим не согласен, такое свободное обращение с этимологией сегодня стало общепринятым. Карлсон и Люшер дают следующее определение понятию феромон. «Феромоны – это вещества, вырабатываемые и выделяемые в окружающую среду живыми организмами (часто с помощью специализированных желез) и вызывающие специфическую ответную реакцию (характерное поведение или характерный процесс развития) у воспринимающих их особей того же биологического вида». Это действие на расстоянии означает, что феромоны находятся либо в состоянии пара (в воздухе), либо в виде раствора (в воде). В настоящее время известны феромоны самого различного действия: половые феромоны, феромоны следа, агрегационные феромоны, феромоны тревоги, феромоны-метчики территории и т.д. Первый выделенный в чистом виде феромон, для которого была

установлена точная химическая структура, – это бомбикол, половой феромон самки тутового шелкопряда.

Воспроизводство вида – это один из важнейших процессов в живой природе, и факторы, способствующие его осуществлению, весьма разнообразны. Очень существенную роль играет привлечение партнера противоположного пола. Для этого необходимо иметь такое средство воздействия, которое будет одновременно и очень мощным, и весьма специфичным. Мощным – поскольку особи иногда находятся на очень большом расстоянии друг от друга; специфичным – потому что оно должно соединять самца и самку только данного вида. Средства привлечения партнера бывают самыми разными. Это и характерный брачный наряд, и световые импульсы (воспринимаемые зрительно), и характерные позывные (воспринимаемые слухом), и другие сигналы. Половые феромоны привлекают партнеров, действуя на молекулярном уровне.

Первыми серьезными сведениями о существовании феромонов у насекомых мы, безусловно, обязаны замечательным трудам А. Фабра. Он заметил, что самка бабочки *Saturnia pyri* (ночной павлиний глаз) способна привлекать самца на очень большом расстоянии, и доказал, что эта способность обусловлена «запахом», который можно передать какому-нибудь постороннему предмету, например клочку ваты или кусочку пробки; тогда этот предмет начинает привлекать самца точь-в-точь как живая самка. Фабр также доказал, что самец воспринимает «запах» усиками-антеннами: если эти антенны обрезать, то самец не сможет найти самку. Привлечение самца с большого расстояния (до нескольких километров) – не единственный эффект, вызываемый «запахом», который одновременно приводит самца в состояние полной готовности к спариванию, т.е. обладает афродизиатическим действием. Сегодня половые феромоны обнаружены уже у многих видов насекомых, а список выделенных в чистом виде и химически полностью охарактеризованных феромонов выглядит внушительно.

Феромоны секретируются весьма различными типами клеток или специализированных желез. Активность последних часто зависит от физиологического состояния самки: только что появившиеся на свет особи еще не способны, а только что оплодотворенные – уже не способны привлекать самцов. Это может быть связано, например, с тем, что вырабатывающая феромон специализированная железа выступает из брюшка наружу только в брачный период, а после спаривания втягивается обратно. Возможны также изменения в их активности, связанные с временем суток (т.е. с положением Солнца) и атмосферными условиями. Если в нерв антенны или в мозг (точнее, в надглоточный ганглий) насекомого вставить микроэлектроды, то с их помощью можно

регистрировать возникающие в усиках биотики и снимать электроантеннограммы. Этот метод позволяет с большой точностью измерять активность половых феромонов и определять их предельные концентрации. Чаще всего антенны насекомых бывают покрыты волосками, и было показано, что эти волоски пористые, с однократной или многократной перфорацией. Внутри волосков находятся простые или разветвленные нервные окончания. Таким образом, антенны – это весьма совершенный орган, предназначенный для обнаружения определенного типа молекул в ничтожной концентрации. Совершенство этого живого прибора побудило Уильямса назвать бабочек «восхитительными летательными машинами, поставленными на службу любви».

Иногда ответная реакция наступает с опозданием (например, в случае «царского вещества» пчел). Это дало основание для разделения феромонов на две категории: на «релизеры», обладающие немедленным действием, и на «праймеры», чье действие проявляется не сразу: половые феромоны относятся к релизерам.

Первоначально считалось, что феромоны должны обладать исключительно высокой видовой специфичностью, но оказалось, что не у всех насекомых это обязательно так; в ряде случаев было убедительно показано, что видовая специфичность отсутствует.

### *Половые феромоны*

В 1967 г. Батлер предложил называть афродизиаками любые вещества, выделяемые самцом или самкой и приводящие партнера в состояние готовности к спариванию после того, как оба они под действием половых феромонов или каких-либо иных средств встретились и образовали пару. Впрочем, половые феромоны могут действовать одновременно и как аттрактанты, и как афродизиаки. У бабочек из рода *Danais* на кончике брюшка имеется пучок пахучих волосков, похожий на щеточку для окраски ресниц; при приближении самки он раскрывается, как веер, и исходящий из него «запах» способствует быстрому спариванию. В случае *D. gilippus*, *D. chrysippus* и *Lycorea ceres* из этого органа был выделен пирролизидинон, оказавшийся действующим началом его секрета. Этот кетон подавляет двигательный рефлекс у летящих самок, которые немедленно садятся и покорно ждут приближения самца.

Вещества, находящиеся в сперме насекомых, вызывают специфические изменения в физиологии и поведении самок: у них ускоряется созревание овоцитов и кладка яйца, появляется отвращение к повторному спариванию. У мухи *Drosophila funebris* такая супружеская верность обусловлена наличием в сперме самца пептида, состоящего из 27 аминокислотных остатков.



Самец домашнего таракана *Blatella germanica* при приближении самки ведет себя своеобразно: после нескольких касаний усиками он приходит в возбуждение и поднимает крылья; эта характерная поза предшествует спариванию. Из воска, покрывающего тело самки, были выделены два вещества; одно из них, полученное в кристаллическом состоянии, было идентифицировано как 3,11-диметилнонакозанон-2. Это вещество можно рассматривать как типичный афродизиак.

Феромон с множеством функций: царское вещество пчелиной матки (*Apis Mellifica*).

Мандибулярные железы пчелиной матки выделяют биологически активные вещества, изучением которых занимались Кэллоу и Батлер в Англии и Барбье и Пэн во Франции. Этот секрет обладает многосторонним действием. Во-первых, он привлекает рабочих пчел к матке. Во-вторых, привлеченные им рабочие пчелы облизывают тело матки и при этом поглощают активные вещества, в том числе и «царское вещество», представляющее собой 9-кето-2-транс-деценовую кислоту; в результате у них подавляется развитие яичников, так что во всем улье только матка способна откладывать яйца. В-третьих, «царское вещество» подавляет у обитателей улья рефлекс, побуждающий их строить «царские ячейки» для выкармливания будущей матки. Похоже, будто наличие большого количества этого вещества играет роль сигнала, указывающего каждой пчеле, что в строительстве таких ячеек пока нет необходимости. Наконец, царское вещество в сочетании с продуктом его восстановления, 9-окси-2-транс-деценовой кислотой, привлекает самцов к матке во время ее редких брачных полетов. Таким образом, царское вещество является одновременно и общественным, и половым феромоном, а также обладает антигормональным характером. По-видимому, явление синергизма играет очень важную роль в случае царского вещества, потому что при всех биологических испытаниях индивидуальное вещество никогда не проявляет такой высокой активности, как в сочетании с другими компонентами секрета мандибулярных желез. Так, привлечение рабочих пчел к матке происходит под действием смеси нескольких кислот, в число которых входит и царское вещество. Если эту смесь подвергнуть хроматографическому разделению, то каждый компонент порознь оказывается неактивным; если же их снова смешать, активность восстанавливается. Привлечение рабочих пчел к матке чрезвычайно важно нормальной работы улья, потому что, слизывая с ее тела феромон, они затем буквально из уст в уста разносят его по всей колонии. Передача этого химического сигнала происходит при типичном для пчел обмене пищей. Такое явление называется трофалаксией.

Высказано предположение, что царское вещество образуется при метаболизме в организме пчелы ненасыщенной жиронной кислоты,

присутствующей в пыльце ряда растений (в частности, в пыльце клевера); эта кислота и привлекает пчел к пыльце.

Царское вещество в качестве полового феромона обладает немедленным действием.

Феромоны матки, действуя совместно с веществами, образующимися у рабочих пчел в железе Насанова, обеспечивают сплоченность улья. Феромонами этой железы являются гераниол, нероловая и гераниевая кислоты и цитраль.

В мандибулярных железах самцов земляного шмеля *Bombus terrestris* находятся транс-2,3-дигидрофарнезол и его ацетат, а также этиловый эфир лауриновой кислоты. Эти вещества служат метчиками территории и привлекают одновременно и самцов, и самок.

### *Феромоны тревоги*

Когда пчела жалит противника, то одновременно с ядом она впрыскивает ему смесь изоамилацетата, изоамилпропионата и изоамилбутирата; запах этой смеси побуждает соплеменниц пчелы лететь на помощь и жалить отмеченную пахучим веществом цель. Это явление, описанное Юбером еще в 1814г., хорошо известно пчеловодам, которые подметили, что от укушенного пчелой места исходит запах, похожий на запах банана. Находящийся в мандибулярных железах рабочих пчел гептанон-2 тоже является феромоном тревоги, но его действие проявляется по-другому.

Многочисленные виды термитов также имеют свои феромоны тревоги.

В анальных железах муравья *Azteca* содержится ряд метилциклогептанонов, которые служат одновременно как защитными, так и феромонами тревоги.

### *Феромоны тревоги*

Феромоны следа входят в состав пахучих смесей, которыми насекомые метят пищу или дороги, ведущие к источнику этой пищи. Так же как и в рассмотренном выше случае феромонов тревоги, точный смысл этих сигналов пока еще неизвестен. Вещества, которые здесь удалось идентифицировать, зачастую представляют собой не более чем основные компоненты смеси, и их активностью может быть обусловлена только часть наблюдаемого эффекта. Муравей-листорез *Atta texana* отмечает свой путь запахом этилового эфира 4-метилпиррол-2-карбоновой кислоты, а термит *Zootermopsis nevadensis* использует для этой цели капроновую кислоту.

У пчелы-мелипоны *Trigona subterranean* метчиками обнаруженных источников пищи служат выделения мандибулярных желез, содержащие два изомера цитраля – нераль и гераниаль, запах которых привлекает других рабочих пчел. Соответствующим метчиком у *T. spinipes* служит гептанол-2.

Феромоны следа муравьев могут быть восприняты хищными насекомыми, которые по оставленной муравьями пахучей дорожке направляются за добычей прямо в их гнездо. Так поступают, например, жуки-муравьеды из семейств *Hysteridae*, *Staphilinidae*, и *Limulodidae*. Их примеру следуют клещи, тысячножки и даже змеи, также освоившие этот удобный способ отыскивать муравейники.

### *Агрегационные феромоны*

Половые феромоны жесткокрылых насекомых нелегко отличить от феромонов, побуждающих их к скоплению в большие стаи, поскольку действие тех и других часто совпадает. В некоторых случаях действующим началом агрегационных феромонов оказываются очень простые вещества, например фенол или валериановая кислота. Но гораздо чаще сигналом к скоплению служит смесь нескольких веществ, являющихся друг для друга синергистами. Именно так обстоит дело с живущим на деревьях жуком-короедом *Ips confusus*. Просверливая кору, это насекомое отбрасывает в сторону смесь мельчайших опилок и собственных испражнений (так называемую «буровую муку»). В ней содержатся вещества, влияющие одновременно на поведение и самцов, и самок. Из буровой муки были выделены три терпеновых спирта, причем для проявления биологической активности необходимо присутствие всех трех. Из буровой муки другого древесного жука-лубоеда *Dendroctonus brevicornis* был выделен экзобревиоками, обладающий необычной диоксибициклогептановой структурой. Это вещество привлекает особей обоего пола, и его действие усиливается в присутствии мирцена, являющегося синергистом экзобревиокамина.

У жуков *Trogoderma granarium* причиной скопления является запах смеси, состоящей из этиловых эфиров пальмитиновой, линолевой, олеиновой и стеариновой кислот и метилового эфира олеиновой кислоты. Самцов хлопкового долгоносика *Anthonomus grandis* привлекают находящиеся в бутонах хлопчатника терпены: (+)- $\alpha$ -пинен, (-)-лимонен, (-)- $\beta$ -кариофиллен, (+)- $\beta$ -бисаболон и окись кариофиллена. Попадая в организм насекомых с пищей, эти терпеноиды подвергаются метаболизации и превращаются в четыре новых терпеноида. Эти вещества оказавшись в экскрементах долгоносика, действуют как агрегационные феромоны по принципу синергизма.

У жуков из семейства Scolytidae агрегация имеет, прежде всего, общественный характер. Сначала самцы и самки собираются в две отдельные группы, и только потом взаимное притяжение самцов и самок приводит к спариванию. Весь этот процесс протекает во взаимодействии с растением-хозяином. Лишь после того как насекомые отыщут удовлетворяющий потребностям их вида источник питания, в действие вступает механизм, обеспечивающий воспроизводство вида; при этом в испражнениях жука оказывается целый комплекс биологически активных соединений.

### ***Использование аттрактантов в борьбе с насекомыми***

Половые феромоны с успехом применяются для заманивания насекомых в ловушки, что позволяет использовать пестициды наиболее рациональным образом. Регулярное наблюдение за состоянием охраняемых сельскохозяйственных культур помогает выбрать наилучший момент для такого химического вмешательства и установить необходимые дозы. При охране лесов этот способ приводит к быстрой очистке от вредителей очень больших массивов. Интересные результаты получены при попытках уничтожения насекомых-вредителей путем заманивания их в ловушки с помощью феромонов. Однако стоит подумать, оправдывает ли число пойманных таким образом насекомых отказ от обычных методов использования инсектицидов. Если воздух насытить феромонами, то самцы будут чувствовать их присутствие повсюду, а это приведет к утрате ими ориентации и, следовательно, вместо концентрации самцов в одном месте произойдет хаотический разброс.

Перенапряжение нервной системы самцов при концентрациях феромона, намного превышающих естественную пороговую концентрацию, подавляет у них ответную реакцию. В опытах по применению агрегационных феромонов в лесных условиях феромоны наносили на несколько деревьев, которые, после того как на них собирались большие популяции насекомых, спиливали и уничтожали.

Благодаря интенсивному развитию органического синтеза стал известен ряд очень активных соединений. Уже довольно давно было обнаружено, что эвегонол является мощным аттрактантом японского жука *Popillia japonica*, хотя он и не относится к числу его феромонов. Эффективным аттрактантом мухи *Ceratitis capitata* оказался тримедлор – смесь четырех изомерных хлоридов. Самцы гавайской дынной мухи *Dacus cucurbitae* реагируют на 4-н-анизил-бутанон-2 как на аттрактант; его синтетический аналог 4-н-ацетоксифилбутанон-2 оказался еще активнее. Эти препараты были использованы в борьбе с *Dacus*.

Другим важным подходом является разработка микробиологических методов борьбы с вредными насекомыми. В настоящее время промышленность США выпускает две культуры микроорганизмов, пригодных для этой цели. Биологические методы борьбы с вредителями («биологический контроль») заключается в использовании организмов, являющихся хищниками или паразитами для подлежащего уничтожению вида. Известно уже 80 программ биологической борьбы с вредителями, нашедших успешное применение в практике. Применение феромонов для борьбы с насекомыми имеет пока что ограниченный характер. В США продается препарат, который наряду с обычными инсектицидами содержит и половой феромон домашней мухи – мускалюр; хотя этот феромон является довольно слабым аттрактантом, он все же заметно повышает эффективность препарата. В ближайшее время начнется коммерческое производство диспалюра – полового феромона вредителя лесов.

Что касается биологических методов борьбы с насекомыми, то здесь очень интересные результаты были получены французскими исследователями, работающими в Национальном институте агрономических исследований (INRA). Разведение наездника-бракониды *Opius concolor*, откладывающего яйца в личинки оливковой мухи *Dacus oleae*, оказалось эффективным средством борьбы с этим вредителем. С финиковой кошенилью *Parlatoria branchardii* можно бороться с помощью *Chilocorus bipustularis* Y Petri (вид божьей коровки). Наездник-толстоножка *Prospatella perniciosi* успешно справляется с *Quadraspidiotus perniciosus* (вошь святого Иосифа).

### ***Феромоны водорослей и низших грибов***

Вещества, ответственные за внутривидовые взаимодействия у растений, обычно не называют феромонами. Кажется, этот термин предназначается только для высокоорганизованных существ. Однако что же считать за границу между низкоорганизованной и высокоорганизованной материями? Провести черту оказывается еще труднее, поскольку многие авторы, пишущие на английском языке, не боятся называть «гормонами» вещества, вызывающие взаимное притяжение мужских и женских гамет у водорослей и низших грибов. Столь широкое толкование термина «гормон» равносильно отказу от такого принципиального критерия, как внутренний характер гормонального действия. Оно подразумевает другое определение гормона, как вещества, которое вырабатывается организмом, переносится каким-либо образом в другую часть организма или к другим организмам того же вида и вызывает специфическую ответную реакцию. При таком понимании гормональной регуляции можно считать гормонами и феромоны

насекомых. Немецкие авторы предпочитают пользоваться термином «гамон», который, безусловно, лучше согласуется с тем обстоятельством, что вещества, о которых идет речь, вызывают взаимное притяжение гамет.

У водоросли *Achlya bisexualis* гифы являются бесплодными, но они ведут себя как мужские или женские органы в зависимости от характера ближайших соседей. Если «мужской» гиф окажется рядом с «женским» гифом, на нем начинают образовываться разветвления, переходящие в антеридии – половые органы, содержащие сперматозоиды. На «женских» гифах появляются сравнительно более крупные ветви, несущие на себе плотные шарообразные оогонии – органы, в которых формируются яйцеклетки. Антеридии продолжают расти в сторону оогониев и в конце концов соприкасаются с ними. После этого начинается дифференцирование окончаний антеридиев и они превращаются в полноценную мужскую гамету; параллельно с этим заканчивается формирование яйцеклеток в оогониях. В конце процесса вышедшие из антеридиев трубки прирастают к оогониям, созревшие в антеридиях сперматозоиды выходят из них и сливаются с женскими гаметами. Весь этот процесс происходит под влиянием «половых гормонов», в частности активация мужских гифов, их рост и превращение в антеридии регулируются антеридиолом. Антеридиол – это типичный стероид, и его биогенетическим предшественником является фукостерин; этот стерин чрезвычайно характерен для водорослей.

Наблюдая за культурой одноклеточных зеленых водорослей *Chlamydomonas*, можно заметить, что временами они образуют плотные скопления, из которых затем выходят пары сливающихся клеток. Веществами, вызывающими такие скопления, являются гликопротеины, выделяющиеся в воду через жгутики.

У бурой водоросли *Ectocarpus silicosus* взаимное сближение гамет происходит под действием эктеокарпена, продуцируемого опять-таки женскими гаметами; этот углеводород с семичленным циклом, возможно, биогенетически связан с диктиотеренами. Сперматозоиды бурой водоросли *Fucus serratus* притягиваются к яйцеклеткам под действием транс, транс, цис-октатриена-1,3,5 или фукосерратена. У другой бурой водоросли, *Cutleria multifida*, женские гаметы для привлечения мужских гамет вырабатывают ненасыщенные углеводороды мультифиден и аукантен.

### ***Феромоны позвоночных***

Образование пахучих веществ в специализированных железах млекопитающих – явление достаточно распространенное. Эти железы часто располагаются рядом с половыми органами, и их секреторная деятельность зависит от половой активности животного. Однако роль

желез у млекопитающих не так четко выражена, как у насекомых. Они выполняют сразу несколько функций, между которыми не всегда можно провести четкую границу – например, привлечение особи противоположного пола, распознавание особи своего вида, маркировка территории и т.п. Пахучие вещества представляют собой сложные смеси, так что их по праву можно называть «духами». Трудно сказать, в какой мере их можно рассматривать как феромоны в указанном выше значении этого термина. Не связаны ли они с формированием условных рефлексов? Ведь чаще всего дело сводится к улавливанию самцом характерного запаха, издаваемого самкой в тот период, когда она рецептивна, т.е. готова к спариванию. Здесь необходимо уметь увидеть разницу между врожденным, безусловным рефлексом и рефлексом условным, сложившимся из собственного опыта животного.

В 1950 г. Ледерер опубликовал обзор, посвященный душистым веществам животных. С тех пор в этой области мало что изменилось. Среди веществ установленного строения можно назвать мускон, выделенный из мускусной железы самцов кабарги (*Moschus moschiferus*), и цибетон – душистое вещество азиатской циветты (*Viverra zibetha*). Как у самцов, так и у самок мускусной крысы (*Ondatra zibethicus rivalicicus*) душистый секрет содержит тот же цибетон и циклотридеканон, называемый также экзальтоном. Общим для всех трех соединений является сочетание кетогрупп с многочисленным углеродным циклом; эти макроциклические кетоны представляют интерес для парфюмерии благодаря так называемому «мускусному запаху». Аналогичные соединения обнаружены у мускусной утки (*Ana moschata*), черепахи *Cinosternon pennsylvanicum* и аллигаторов. У последних обнаружены четыре пары душистых желез; секрет этих желез называется яккаролом и содержит цитронеллол. У американского оленя-мазама *Odocoileus hemionus colombanus* феромоном, обеспечивающим внутрigrупповую взаимосвязь, является 4-оксидодецен-6-овая кислота, которая может находиться в форме лактона. У антилопы *Antilocapra Americana* феромон, выделяемый заушной железой, представляет собой смесь валериановой и изовалериановой кислот и их эфиров с разветвленными алифатическими спиртами. Песчанка *Meriones unguiculatus* для маркировки своей территории пользуется секретом брюшной железы; действующим началом ее секрета является фенилуксусная кислота.

Многие представители обширного семейства кунитов (*Muselidae*) имеют анальную железу, зловонный секрет которой содержит меркаптаны и дисульфиды. Так, филиппинский мидаус (*Mudaus marchei*) выбрасывает из нее вонючую струю на расстояние до 1 м. Так же могут поступать и южноамериканская вонючка *Coneratus suffocans* и ее североамериканский родич – скунс *Mephitis mephitis nigra*. Последний способен выбросить в

противника трехметровую струю тошнотворно пахнущей жидкости, запах от которой разносится на несколько сотен метров. Из этого защитного секрета скунса был выделен дикротилсульфид. Зачастую млекопитающие, наделенные отпугивающими врагов вонючими железами, имеют пятнистый или полосатый черно-белый мех. Это совпадение напоминает апосематическую окраску у насекомых. Полярная росомаха *Gulo luscus* выделяет с мочой зловонные вещества, вырабатываемые специализированными железами. По-видимому, они нужны ей как метки территории. Вонь от этой росомахи так сильна, что, когда она навевается в жилище к людям (а такое иногда случается), то после этого в доме невозможно жить, не проведя самой тщательной уборки.

Из анальных желез гиены был выделен 5-тиометилпентандион-2,3. Это первый случай, когда из природного источника выделен продукт, содержащий группировку тиоэфира одновременно с  $\alpha$ -дикетонной.

Челюстные железы хряков выделяют пахучее вещество, действующее на самку свиньи, когда она рецептивна. Ответная реакция самки выражается в характерном поведении: она как будто теряет подвижность и подпускает самца к себе. Эту потерю подвижности вызывает стероид 5 $\alpha$ -андростен-16-ол-3 $\alpha$ .

Много интересного дало изучение феромонов у мышей. Препуциальные железы мышинных самцов секретируют вещества, способные на расстоянии вызывать течку у группы самок. Наблюдающиеся при этом явления имеют сложную природу. В целом их можно свести к следующим эффектам.

Эффект Брюса: если в клетку, где находится недавно оплодотворенная самка, подселить самца из другой группы (с другим запахом), то это вызовет у самки выкидыш и возобновление течки.

Эффект Ли-Бута: если группу из пяти или более самок оставить без самцов, то в 61% случаев у них наблюдаются подавление течки и невротическая ложная беременность.

Эффект Ропартца: запах, исходящий от достаточно большой группы мышей, вызывает у них гипертрофию надпочечников, что приводит к интенсификации биосинтеза кортикоидов и уменьшает их способность к размножению.

Эффект Уиттена: находящееся в моче самцов пахучее вещество вызывает и ускоряет течку у самок. Если в группу самок, у которых менструальный цикл был подавлен из-за чрезмерной скученности, ввести самца, то это вызывает у них синхронное возвращение течки.

У рыб *Lebistes reticulatus* выделяемые самкой эстрогены привлекают и сильно возбуждают самца. Установлено, что у рыб имеются феромоны тревоги. Насколько известно автору этой книги, точная природа этих феромонов еще не выяснена, хотя, по-видимому, они относятся к группе



птеринов. При добавлении изоксантиптерина в аквариум с карпами они приходят в смятение и спасаются бегством. Экстракты из кожи жаб обладают подобным же действием на членов рода *Vufo*; находящийся в яде жаб буфотоксин вызывает ту же реакцию, что и суммарный экстракт. Возможно, поэтому, что он играет роль феромона тревоги.

В серии опытов с обезьянами самцов обучали нажимать определенное количество число раз на дверцу, чтобы попасть в клетку с самкой. Эта методика позволила установить связь между исходящими от самки активным запахом и побуждениями самца. Оказалось, что запах самки обусловлен смесью летучих кислот: уксусной, пропионовой, изомасляной и изовалериановой.

Та же группа летучих жирных кислот была обнаружена в вагинальных выделениях женщин. Исследования, проводившиеся на 682 женщинах, показали, что содержание этих кислот изменяется с циклической периодичностью. В первой фазе менструального цикла (при созревании фолликулов) оно возрастает, а во второй фазе, где сказывается действие прогестерона, уменьшается. У женщин, использующих стероидные противозачаточные препараты, такого явления не наблюдается.

Весьма вероятно, что половые феромоны – если мы хотим сохранить этот термин – играли определенную роль в жизни первобытного человека. С этой точки зрения современный человек – это «выродившиеся» животное, для которого язык запахов, по-видимому, утратил свой первоначальный глубокий смысл. По мере развития высшей нервной деятельности неуклонно возрастала роль зрения. И все же... У женщин максимальная чувствительность обоняния совпадает с овуляцией, когда яйцеклетки выходят из созревших фолликулов. Синтетический лактон экзальтолид воспринимается обонянием женщин сильнее, чем обонянием мужчин, и чувствительность женщин к запаху экзальтолида зависит от фазы менструального цикла. Мужчины, которым вводили подкожно небольшие дозы эстрогенов, проявили повышенную чувствительность к этому запаху (опыты Ле Маньена). Связь нос – обонятельная луковица – гипоталамус – половые органы надежно установлена у многих позвоночных. Врожденная недоразвитость обонятельных луковиц всегда совпадает с недоразвитостью (инфантилизмом) половых органов у представителей обоих полов. Это так называемый синдром Морсье. Различие в остроте обоняния мужчины и женщины или двух женщин, находящихся в неодинаковом физиологическом состоянии, было продемонстрировано также на примере упоминавшегося выше «пахучего» стероида. Этот стероид, являющийся половым феромоном самцов свиньи, присутствует также в поте мужчин, и было высказано предположение, что

он играет у них аналогичную роль. Все эти взаимосвязи и их физиологические проявления рассмотрены в обзорах.

В работе Мак Клинтонка был выявлен механизм синхронизации менструального цикла у юных воспитанниц пансионатов, спящих в общих дортуарах. Это указывает на возможную роль межличностных факторов в процессах гормональной регуляции.

### ***Равновесие в природе и его нарушения: примеры адаптации и разрушительных последствий***

В этой заключительной главе рассматриваются два типа взаимодействия живых организмов с окружающей их средой, резко отличных один от другого. Взаимодействие растений и насекомых возникло из необходимости приспособления к среде. Здесь из противоборства сил притяжения и отталкивания, из столкновений возможного и запрещенного возникла сложная система равновесий. Условия жизни зависят здесь от ритма биологических процессов. Периодичность, связанная с суточными или сезонными изменениями, является фактором, существенно влияющим на структуру экосистем. Взаимосвязь компонентов в пищевых цепях зависит от таких флуктуаций, которые, вообще говоря, нельзя назвать случайными. Решающую роль здесь могут играть совпадение в пространстве (достигающее максимума при паразитизме) или совпадение во времени. Если растения какого-то вида появляются на неделю раньше или позже обычного, то это может драматическим образом ограничить развитие насекомых, зависящих от этого растения. Необходимость пространственного совмещения организма-хозяина и организма-потребителя иногда приводит к очень своеобразным формам адаптации. Например, у бабочки *Grapholita molesta* личинки первого поколения питаются молодыми побегами розоцветных растений, а последующие поколения могут кормиться уже их плодами. Растение-кормилец, которое часто служит местом откладки *Antherea polyphemus* и *Acrolepia assectella* растение-кормилец ускоряет образование половых феромонов у самок. Из этих примеров видна сложность взаимоотношений растение-насекомое и их эффективность с точки зрения обеспечения видовой сохранности насекомых.

Равновесия между насекомыми и растениями имеют динамический характер – их положение смещается в зависимости от положения сторон в межвидовой борьбе и от их жизненных условий. Концентрация посевов картофеля и других пасленовых сельскохозяйственных культур привела к чрезмерному распространению колорадского жука, т.е. к нарушению природных равновесий. В отсутствие человека возврат к нормальной ситуации произошел бы сам собой при уменьшении концентрации

растений. В Австралии ввезенные человеком кактусы распространились в такой степени, что местами из-за них приходилось забрасывать пригодные к земледелию участки. Это «нашествие» кактусов было приостановлено, когда в Австралии завезли особый вид «кактусоядных» насекомых. Равновесие между кактусами и насекомыми было достигнуто, когда определяющими факторами стали численность и территориальное рассеяние растений.

В качестве примера губительного воздействия человека на природу мы выбрали отравление Мирового океана. Этот процесс, если рассматривать его в перспективе, представляется наиболее опасным для жизни на земле. В естественных условиях небольшие изменения мало-помалу распространяются от непосредственно затронутого вида по всем звеньям локальной экологической системы. Это положение остается в силе и для морской среды, если иметь в виду топографически ограниченные наблюдения. Но процессы, происходящие в масштабе Мирового океана, именно в силу его огромности могут привести к смещению природного равновесия. По отношению к загрязнениям масса океана выступает в качестве эффективной буферной емкости. Но именно поэтому на ней сильнее сказывается остаточное действие загрязнений, нарушающих сложившиеся в океане жизненные циклы. Ниже мы коснемся проблем, вызванных скоплением в океане таких ядовитых отходов, как соединения ртути и свинца, а также органических полигалогенидов и углеводов нефти.

### ***Взаимоотношения растений и насекомых***

В природе существует около полумиллиона разных видов растительноядных насекомых. Среди них очень часто встречаются виды, живущие только на растениях одного строго определенного вида или только на растениях, относящихся к одному семейству. Некоторые метаболиты растений способны избирательно привлекать только отдельные виды насекомых. Это связано с постоянством пищевого рациона насекомых или со специфическими потребностями их метаболизма. Те же метаболиты могут привлекать и самок, собирающихся отложить яйца в месте, благоприятном для развития будущих личинок (в таком случае эти вещества можно называть аттрактантами откладки яиц). Часто привлекающий запах бывает обусловлен сложными смесями, в которых удается идентифицировать лишь главные компоненты. Кумарон из *Melilotus officinalis* привлекает долгоносика *Sitona cylindricolis*. Бабочки-белянки (*Pieridae*) зависят от растений из семейства крестоцветных, так как последние содержат необходимые им изотиоцианаты и их глюкозидные предшественники; та же зависимость

наблюдалась для *Listoderes obliquus*. Пчелы собирают пыльцу с клевера, так в ней содержится нужная им окталеكاتриеновая кислота. Луковая муха (*Hyalemyia antiqua*) в поисках пищи ориентируется на запах пропилмеркаптана и пропилдисульфида. Веществом, привлекающим насекомых к мухомору *Amanita muscaria*, является 1,3-диэфир глицерина с олеиновой кислотой; об инсектицидных веществах этого гриба уже говорилось выше. Биологический смысл этого самоубийственного для мух влечения непонятен. Гусеницы тутового шелкопряда (*Bombyx mori*) распознают нужную им пищу по присутствию линалоола, цитраля и ацетатов линалоола и терпинеола; фагостимуляторами служат  $\beta$ -ситосерин, морин, изокверцитин, инозит и сахароза. Каталповый бражник *Ceratomia catalpa* поедает листья, содержащие смесь катальпозидов; необходимым веществом в этом случае является глюкоза. Зачастую насекомое поедает привлекающую его пищу, только если в ней содержатся сахара. Так, например, гусеницу капустной моли *Plutella maculipennis* привлекает к пище глюкозид синигрин, но вместе с этим фагостимулятором должна находиться и глюкоза. Капустная тля *Brevicoryne brassicae* может питаться и другими растениями, если предварительно через стебель провести подкормку синигрином. Жука *Scolytus multistriatus*, живущего на американском вязе (*Ulmus Americana*), привлекают два вещества: лупеилцеротат (сложный эфир жирной кислоты с 26 атомами углерода и пентациклического тритерпенового спирта) и (+)-катехин-7- $\beta$ -D-ксилопиранозид. Гусеницы махаона *Papilio ajax* питаются только растениями из семейства зонтичных, содержащими метилхавикол или карвон. В равной мере их может привлечь пропитанный карвоном клочок бумаги, который они поедают так же жадно, как и лист зонтичных. Самцы перепончатокрылых *Gorytes mystaceus* и *G. campestris* садятся на орхидеи из рода *Ophrys*, содержащие смесь терпеноидов (в том числе фарнезол); эта смесь имитирует половой феромон самок *Gorytes*. Самцы пытаются спариться с цветком, и в результате этой попытки происходит опыление орхидеи. Поскольку у *Ophrys* не существует других способов опыления, сохранение вида здесь целиком зависит от этой необычной взаимосвязи.

Возможно, что у растений, отличающихся от растения-кормильца, имеются вещества, делающие их несъедобными или непривлекательными для насекомых (фагорепелленты). Можно также предположить, что такие фагорепелленты защищают большинство растений, но, тем не менее, в процессе эволюции некоторые виды насекомых адаптировались к определенным семействам растений. Гипотеза о существовании фагорепеллентов основывается на том наблюдении, что насекомые, очень разборчивые в отношении растения-кормильца, могут иногда питаться полностью синтетическим кормом. Кукурбитадины, горькие и токсичные вещества тыквенных растений, привлекают к огурцам жука *Diabotica*

*undecimpunctata* и в то же время отпугивают от них пчел и ос. Из растения *Caryopteris divaricata* были выделены шесть дитерпенов группы клеродана, в частности клеродин, оказавшиеся репеллентами для личинок *Spodoptera littoralis*. При этом выявилось различие между относительными и абсолютными фагорепеллентами («антифидантами»): первые лишь задерживают, но не подавляют полностью пищевой рефлекс насекомого. Дитерпены же, подобные клеродину, вызывают полное воздержание от пищи. Другая группа терпеноидных фагорепеллентов содержится в растениях из семейства вербеновых. Великолепным фагорепеллентом оказалось вещество Nic-1 – стероид, выделенный из пасленового растения *Nicandra physaloides*. Очень активным репеллентом является и непеталактон из *Nepeta cataria*; строение этого терпеноида очень близко к строению иридодиала и его аналогов, используемых муравьями в качестве защитных средств. Растение *Actinidia polygama* синтезирует целый ряд иридоидов, в том числе и мататабилактон, защищающих его от насекомых. Самым сильнодействующим средством защиты растений являются эндогенные инсектициды, т.е. такие вещества, поедание которых неизбежно приводит к смерти насекомого. В качестве примеров назовем ротенон, пиретрин и пирицидин как наиболее изученные. Выше уже говорилось о действии на насекомых таких метаболитов растений, как фитозкдизоны и аналоги ювенильных гормонов.

Интересное явление представляют собой галлусы, образующиеся на растениях под действием насекомых. Они могут возникать на различных частях растения. При этом появляются новые ткани со сложной структурой и необычным характером дифференциации клеток. Иногда толчком к такому новообразованию служит откладка одного-единственного яйца насекомого на нижнюю сторону листа.

Очень любопытный тип взаимоотношений между растениями и насекомыми наблюдается у плотоядных («хищных») растений. Известно около 450 видов этих растений, произрастающих в различных климатических зонах и использующих самые разнообразные типы ловушек. Добыча привлекается к ловушкам запахом душистых веществ или капельками нектара; в ее переваривании могут участвовать как собственные ферменты растения, так и симбиотические бактерии. У тропических растений *Nepenthes* на внутренней поверхности конусовидной ловушки находятся специализированные пищеварительные железы (до 6000 желез на 1 см<sup>2</sup>), выделяющие протеолитические ферменты. Секретию этих ферментов вызывает прикосновение насекомого к внутренней поверхности ловушки.

## *Воздействие человека на Мировой океан*

Основы химической экологии были заложены еще Лавуазье. Круговорот веществ на нашей планете, их переход из минерального царства в царство живой природы и обратно осуществляется благодаря процессам гниения и сгорания. Это процессы – основные факторы возобновления неорганической материи. Представление о кругообороте элементов – углерода, азота, серы, фосфора и других – целиком возникло из наблюдений, показывающих непрерывность их поступления в биосферу и выхода из нее и непрерывность обмена элементами между различными частями биосферы. Во всех этих процессах первостепенную роль играет Мировой океан. Центральным моментом в круговороте углерода является автоматическое поддержание концентрации углекислого газа в атмосфере на определенном уровне. Это постоянство обеспечивается буферной системой карбонат кальция – бикарбонат кальция – углекислый газ. Углекислый газ извлекается из атмосферы в процессе фотосинтеза и возвращается в нее в процессе дыхания. Но и здесь решающая роль принадлежит Мировому океану: фотосинтез с участием водорослей и водных растений примерно в 8 раз интенсивнее, чем фотосинтез с участием всей наземной растительности. Эта фотосинтетическая активность океана обусловлена в первую очередь наличием огромной массы фитопланктона. Завершающим этапом круговорота углерода является его выход из цикла в виде нерастворимых карбонатов, образующих слой осадочных пород. На протяжении тысячелетий значительная часть углерода выходила из активного участия в цикле и в виде нефтяных и угольных залежей. Подсчитано, что со времени возникновения жизни на Земле общее количество  $\text{CO}_2$ , исчезнувшего в виде всяких отложений, в 12 раз превышает количество  $\text{CO}_2$ , входящего в состав нынешней атмосферы (однако убыль  $\text{CO}_2$  из атмосферы в немалой степени компенсируется за счет вулканической деятельности). Все это помогает понять первостепенную важность морского фитопланктона для кругооборота углерода. Но это важнейшее звено является одновременно и наиболее уязвимым. Развитие человеческого общества сопровождалось неуклонным сокращением лесного массива планеты. Но теперь становится очевидным, что загрязнение океана чревато еще более глубоким нарушением сложившегося в природе равновесия.

Чрезмерное скопление азотосодержащих отходов в реках и городской канализации может привести к прогрессирующей эвтрофикации. Прежде всего происходит высвобождение аммиака и образование нитратов. Это вызывает быстрое зарастание поверхности водоемов, в результате чего содержание кислорода в воде снижается. Особенно сильно разрушение естественных ценозов сказывается на озерах и побережьях морей.

Характерной особенностью кругооборота фосфора является его постоянное вымывание из почвы под действием грунтовых вод и постепенное накопление в глубинах морей, где он оседает. Возвращение фосфора на поверхность суши – процесс очень медленный, осуществляющийся путем включения в пищевые цепи продуктов морского происхождения (в немалой степени благодаря морским птицам). Круговорот фосфора является «критической точкой» в метаболизме биосферы.

В исторической перспективе из всех разрушений, которые человек производит в среде своего обитания, наиболее опасны те, которые затрагивают жизнь моря. Бесспорно, вследствие огромной массы океана нарушить сложившееся в нем равновесие нелегко. Но по этой же причине трудно и восстановить нарушенное равновесие. Жизнь, которая, вероятно, зародилась в воде и которая всегда зависит от воды, должна относиться к воде с должным уважением. В будущем столетии одной из самых острых для человеческого общества проблем станет проблема количества и качества воды на планете. Если бы французы сегодня использовали столько же воды, сколько ее используют американцы, то половина всех рек Франции должна была пройти через водопроводный кран. Всем ясно, что отсталость, еще царящая на значительной части планеты, отчасти связана и с нехваткой воды. Если принять за норму потребление воды в США, то население земного шара не должно превышать 10 млрд. жителей – обеспечить водой большее число людей планета не сможет. В своем трактате о чуме Амбруаз Парэ писал о воде так (книга XXII): «Лучшая вода – это дождевая. Речная вода тоже хороша, если зачерпнуть на небольшую глубину по течению». С тех пор многое изменилось. Сегодня реки непрерывно уносят в море вредные отбросы, и их накопление там напоминает растущий счет, который неминуемо будет предъявлен к уплате. Если бы очистка использованных вод производилась должным образом, то в одном только Париже с пригородами из них ежедневно извлекали бы целый товарный состав грязи.

Загрязнение морей не всегда можно обнаружить по внешним проявлениям. Так, Северное море, в сильнейшей степени загрязненное отбросами и сточными водами, все еще остается одним из наиболее продуктивных в мире районов рыболовства. Снижение продуктивности некоторых рыбных промыслов связано более явным образом с применением современных методов лова, чем с последствиями загрязнения – по крайней мере, в районах с большими приливами и отливами. Загрязнение становится более заметным, если приглядеться к тому, что происходит в заливах, бухтах и устьях рек. Эти зоны являются местами нереста и выкармливания молоди у многих видов рыб; здесь же происходит размножение многих беспозвоночных. Специалисты-

океанологи, наблюдавшие флору и фауну морей на протяжении последних десятилетий, единодушно отмечают постоянное уменьшение интенсивности жизни в океане. Отравление океана есть результат многих процессов, накладывающихся один на другой. Ниже будут рассмотрены вкратце загрязнения тяжелыми металлами, органическими галогенидами и углеводородами.

Цепи питания начинаются с фитопланктона, который можно назвать «пастищем моря». Следующим звеном пищевой цепи является питающийся фитопланктоном зоопланктон – как плотоядный, так и смешанный. Потребители фито- и зоопланктона могут быть самыми разными; к ним относятся многие морские беспозвоночные и многие рыбы. Цепи питания заканчиваются на млекопитающих, в числе которых находится и человек. Правильнее было бы говорить об этой системе не как о нескольких цепях, а как о широкой сети с множеством разветвлений. С каждым новым звеном наблюдается увеличение концентрации вредных веществ в организме – крупные потребители обогащаются ими, поедая массу низших, более мелких. Эти вредные вещества, скапливаются в первую очередь в печени, а также в богатых липидами тканях.

Огромную опасность представляет загрязнение океана такими металлами, как ртуть, свинец, кадмий, медь, цинк и хром. Естественное накопление ртути за счет вымывания ее из почвы дождевой водой уже само по себе чревато серьезными последствиями. К этому добавляются отбросы, образующиеся при сжигании ископаемых источников углерода: угля и нефти. Ртуть в конце концов превращается в диметилртуть – соединение, чрезвычайно устойчивое в природной среде; в этой форме она и накапливается в морских организмах. Отравление ртутью проявляется в расстройстве нервной деятельности, наступающем уже при малой ее концентрации. Печально известна болезнь, объявившаяся в Японии между 1953 и 1960 гг. в префектуре Минамата (о. Кюсю). От нее погибли или стали инвалидами 111 человек. Причиной болезни было употребление в пищу креветок и рыбы, отравленных диметилртутью, которую выбрасывал в море завод, производивший поливинилхлорид. Диметилртуть выводится из организма человека очень медленно. Проникая сквозь плацентарный барьер, диметилртуть способна вызвать глубокое отравление плода. Нормальное содержание ртути в рыбе составляет от 0,01 до 0,1 мг/кг; оно может возрастать в районах с повышенной вулканической активностью. Некоторые рыбы, например, тунцы и меч-рыбы, способны накапливать в организме такие количества природной ртути, которые уже опасны, что, однако, не обязательно связано с загрязнением океана. Меч-рыбы пойманные вблизи от берега, содержат большое количество ртути. У рыб, пойманных в Ирландском море, содержание ртути может достигать 0,55 мг/кг. В морях омывающих берега Японии, Северной Америки, Швеции,



содержание ртути составляет 1 м.д. Допустимая доза – 0,5 м.д., а при дозе 6 м.д. уже возможно явное отравление. Многие производства ответственны за загрязнение воды ртутью. Сюда относятся бумажно-целлюлозная промышленность, использующая органические соединения ртути для предохранения бумажной пульпы от микробной инфекции, электролитическое производство хлора и щелочи, производство пластмасс, где применяются ртутные катализаторы, и многие другие. Превращение неорганических соединений ртути в диметилртуть происходит преимущественно в осадочных породах. Так, в отложениях, образуемых рекой Сент-Клер (Канада), содержится до 1700 мг ртути на 1 кг осадочной породы.

Находящийся в океане свинец попадает туда в результате естественного вымывания континентальных пород, но сегодня поступление свинца в океан происходит главным образом из воздуха, который все больше загрязняется выхлопными газами. Применение тетраэтилсвинца в качестве антидетонатора в работающих на жидком топливе двигателях приводит к тому, что ежегодно из атмосферы и рек в океан выбрасывается 200 тыс. т свинца. Сильнее всего загрязняются им поверхность водоемов и осадочные породы. Иногда содержание свинца в дождевой воде доходит до 40 мкг/л, а в тумане – до 300 мкг на 1 л конденсата. Подсчитано, что в 1970 г. в одной только Англии и лишь за счет сжигания каменного угля в атмосферу было выброшено 120 т свинца. Расстройство обмена веществ у человека возможно уже при концентрации свинца, равной 0,2 м.д., а нижнему пределу токсичности соответствуют концентрации свинца от 0,3 до 0,5 м.д. При испытаниях на животных тетраэтилсвинец подавлял процесс клеточного деления при меньших концентрациях, чем колхицин.

Соединения меди, цинка, кадмия и хрома, попадающие в океан из загрязненных рек, также представляют большую опасность для человека, так как они легко накапливаются в употребляемых им в пищу морских беспозвоночных (устрицах, ракушках и т.д.). Морские животные, в особенности фильтрующие организмы, в равной мере способны накапливать и радиоактивные элементы, попадающие в океан после ядерных взрывов и с промышленными отбросами. Радиоактивные отходы, поступление которых в 1958 г. составляло около 10 тыс., в 1965 г. составили уже 100 тыс., а к 200 г. ежегодное поступление радиоактивных отходов может достичь около 10 млн. т в год. Проблема ликвидации радиоактивных отходов очень сложна, и их захоронение в океане чревато опасностью.

Органические хлорпроизводные, будь то пестициды или другие промышленные продукты, обладают устойчивой токсичностью. Они были обнаружены в печени рыб, пингвинов и тюленей – животных,

находящихся в конце цепей питания. В борьбе с малярией применение ДДТ привело к блестящим результатам. Но при этом, как показывают подсчеты, около половины всего количества ДДТ, произведенного к настоящему времени на земном шаре, оказалось в мировом океане. Если исходить из объема мирового производства ДДТ в океане его концентрация будет равна всего 3 мкг в 1 м<sup>3</sup> воды. Представляется невероятным, чтобы хоть какой-нибудь организм был способен избирательно накапливать вещество, находящееся в такой ничтожной концентрации. Однако эту оценку следует пересмотреть, учитывая возможность образования высоких локальных концентраций ДДТ по берегам рек и морей, а также в верхних слоях водоемов (обновление воды в глубоких водоемах – процесс очень медленный, растягивающийся иногда на века). Попадая сначала в фитопланктон, ДДТ переходит по цепи питания от звена к звену, причем его концентрация повышается и быстро оказывается в печени антарктических пингвинов. Скопление хлорированных углеводородов на поверхности моря в виде маслянистых пятен («сликов») – явление, хорошо известное. Зоны, покрытые такими пятнами, содержат в 10000 раз больше органических хлоридов, чем окружающая вода. В организм рыб эти хлориды могут попадать непосредственно через жабры, а их токсичность зависит от температуры, pH среды и других факторов. У рыб может выработаться устойчивость к хлорированным продуктам, и тогда они будут накапливать их в значительных количествах. При изучении пленок, образованных в Саргассовом море полихлоридами дифенила, оказалось, что содержание последних в поверхностном слое (толщиной в 150 мкм) составляет 11,2 мкг/л, а на глубине 30 см оно снижается до 3,6 мкг/л. Весьма вероятно, что одним из наиболее опасных последствий загрязнения Мирового океана хлорированными углеводородами является подавление фотосинтеза в фитопланктоне. Это подавление фотосинтеза становится заметным уже при концентрациях порядка 0,01 м.д. Токсичности пестицидов посвящен обзор Шассо.

С тех пор как вошли в обиход морские перевозки нефти с помощью танкеров, в море ежегодно попадает около 5 млн. т нефти. Загрязнение морей углеводородами связано, прежде всего, с этими перевозками. Известно, сколько грязи попадает в воду при чистке танкеров в открытом море, но эта проблема до сих пор не решена международным законодательством, – тем более, что танкеры часто ходят под фиктивным флагом. Но кроме этой причины есть и другая: выброс нефти на континентальное плато при подводном бурении скважин, которое находит все большее распространение. Европейцам памятен инцидент с танкером «Тори Каньон», напорвшимся 19 марта 1967 г. на подводный риф у юго-западного побережья Англии. В этот день в море попало сразу 100 тыс. т

нефти. Удивительно, что Мировой океан еще не так загрязнен, как, казалось бы, мог быть. Это объясняется естественными процессами самоочищения: испарением, рассеянием за счет штормов, приливов и отливов, окислением и микробным разложением углеводов. К несчастью, при рассеянии часть нефти попадает на побережье или откладывается поверх осадочных пород. Процессы испарения существенны для углеводов, кипящих ниже  $150^{\circ}\text{C}$ , после улетучивания которых застаревшие нефтяные пленки уже не воспламеняются. Первым следствием рассеяния является образование тонких поверхностных слоев, а из них затем образуются эмульсии. В конце концов эти эмульсии поглощаются массой океана. Оседание частиц в водно-нефтяной эмульсии может происходить очень долго. Для того чтобы они осели на глубину 4000 м, требуется несколько месяцев. Окисление нефти на воздухе приводит к воскообразным и полимерным продуктам. Фотоокисление под действием ультрафиолетовых лучей дает гидроперекиси, которые распадаются на более простые молекулы или полимеризуются. Быстрее всего разложение нефтяных остатков в море происходит под действием микроорганизмов. Тем самым они включаются в пищевую цепь, так как перерабатывающие их бактерии в свою очередь поедаются простейшими. Все эти процессы приводят к исчезновению нефти с поверхности моря. Применение промышленных детергентов мешает естественному самоочищению океана, так как детергенты препятствуют нормальному размножению бактерий. В результате деятельности воздуха, света и бактерий в конечном счете образуются молекулы низших спиртов и кислот, которые включаются в круговорот растворимой органической материи. Ясно, что анаэробное разложение нефтяных остатков на глубине происходит гораздо медленнее. Углеводороды содержатся в морской воде и в виде естественных растворов; из нее они легко извлекаются морскими беспозвоночными, как фильтрующими, так и нефилтрующими.

Синтетические органические соединения самых разных классов, в том числе фенолы и эмульгаторы, выбрасываются со сточными водами в канализацию и в конце концов попадают в океан. К этому следует добавить сознательное захоронение в морях опасных грузов, производящиеся, кажется, редко. Например, в 1970 г. американцы захоронили в Мексиканском заливе несколько тысяч тонн боевого нервно-паралитического газа (зарина), заключенного в герметичные кессоны. Остаются лишь надеяться, что герметичность кессонов будет сохраняться бесконечно долго. О степени загрязненности океана можно наглядно судить по данным, полученным при изучении рассеяния частичек и остатков пластмасс на поверхности Северной Атлантики. Устойчивость синтетических полимеров и пластических масс в природной среде

приводит к такому их накоплению, конца которому не видать. Общим явлением стало отравление воды такими мономерами, как хлористый винил или эфиры фталевой кислоты. Дибутил- и диоктилфталаты, используемые как пластификаторы, присутствуют в пробах морской воды, взятых в различных местах и с различной глубины; их содержание в рыбах доходит до 3,2 мг/кг. Впрочем, загрязнение среды этими пластификаторами происходит повсеместно: они были обнаружены в растениях, молоке, жирах, различных продуктах питания и даже в крови человека.

Таким образом, число известных эндогенных ингибиторов роста растений за последние годы значительно увеличилось, их роль в межвидовых или внутривидовых взаимодействиях удастся выявить лишь в немногих случаях. Известное угнетающее действие эвкалиптов на развитие подлеска можно, по-видимому, скоррелировать с наличием у них эндогенных ингибиторов, представляющих собой циклические перекиси – производные 2,3-диоксабицикло-децен-5-диона-7,9; эти ингибиторы подавляют развитие корневой системы.

Многие эндогенные ингибиторы роста растений представляют собой  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенные карбонильные соединения в основном изопреноидной природы. Такие вещества обладают общим цитотоксическим действием, так как способны связываться с сульфгидрильными группами многих ферментов. Они способны подавлять рост злокачественных опухолей у животных и человека и представляют интерес для химиотерапии. С 1959 г. в США группой Капчэна была начата программа систематического поиска ингибиторов роста опухолей в растениях, используемых народной медициной в различных частях света. Из нескольких сот экстрактов с противоопухолевой активностью подробно изучено к настоящему времени около ста; выделенные и идентифицированные действующие начала этих экстрактов – кукурбитацины, витаферины, многочисленные сесквитерпеновые лактоны, стероидные карденолиды и глюкозиды.

Давно известно, что некоторые пастбищные травы, особенно из семейства бобовых, могут вызывать нарушение овариального цикла и временное или постоянное бесплодие у питающегося им скота; причиной нарушений служат растительные изофлаванониды (формонетин, генистеин, биоханин А, кумэстрол и эквол). Белый клевер (*Trifolium repens*) обычно содержит низкие концентрации этих веществ, и его эстрогенная активность мала. У *T. subterraneum* содержание формонетина, биоханина А и генистеина может достигать до 5% сухого веса листьев. Эстрогенность люцерны, содержащей высокоактивный кумэстрол, повышается при попадании на нее фитопатогенных грибов. Для иммунизации овец от вызываемого пастбищными травами

эстрогенизма им впрыскивают специфический белок, содержащий остатки генистеина, после чего у овец вырабатываются нужные антитела.

В семенах *Ricinis communis* (клецевина) и *Abrys precatorius* содержатся токсичные гликопротеины рицин и абрин, обладающие высокой токсичностью для животных и человека, в частности воспалительным и гепатотоксичным действием. Эта токсичность обусловлена их способностью связываться с субъединицами рибосом и тем самым подавлять биосинтез белка. По своей химической природе рицин и абрин очень сходны. Они имеют молекулярный вес около 53000, содержат остатки 17-18 обычных аминокислот (кроме триптофана) и углеводы маннозу (около 10%), глюкозу и глюкозамин. Оба состоят из двух пептидных цепей (А и В), связанных одной дисульфидной связью; цепь А, почти не содержащая сахаров, действует как ингибитор, а гликопептидная цепь В служит для связывания с компонентами клетки.

Чрезвычайно опасным микроорганизмом представляется *Aspergillus ustus*, который заражает кукурузную муку. В зависимости от штамма и от условий его развития *A. ustus* вырабатывает токсины, соответствующие метаболизму аминокислот, ацетогенинов и изопреноидов. К ним относятся аустамид, аустдиол и аустин, каждый из которых при разных условиях культивирования может фигурировать в качестве «главного токсина».

Одним из факторов, делающих афлатоксины опасными для человека и высших животных, является их высокая химическая устойчивость, вследствие которой обычные способы обработки подпорченных плесенью продуктов (термическая в т. п.) совершенно недостаточны для их обезвреживания. в организме приматов афлатоксин В<sub>1</sub> метаболизирует в очень незначительной степени. Из известных биологических разрушителей афлатоксинов наиболее эффективны такие микроорганизмы, как *Corynebacterium rubrum*, *Penicillium islandicus* и *Aspergillus niger*, тогда как *Acetobacter rubrum* и кишечная палочка к этому неспособны.

Отравление продуктов питания и кормов различными микотоксинами представляет большую опасность в связи с тем, что значительные количества этих продуктов перевозятся на большие расстояния или хранятся долгое время. Мука, изготовленная из 1 ц зерна, отравленного метаболитами поселившегося на нем патогенного грибка, может нанести непоправимый ущерб здоровью нескольких сотен людей, отведавших испеченного из нее хлеба. При отсутствии необходимого контроля мясо, рыба, изготовленные из них консервы, а также молочный порошок и другие белковые продукты способны привести к тяжелым формам ботулизма. С таким же вниманием должны проверяться корма для скота (в частности, идущие на корм скоту пищевые отходы), так как оказавшиеся в них микотоксины в конце концов попадают в организм человека вместе с мясом или молоком.

Токсичные для человека и психотропные вещества высших грибов по механизму действия условно могут быть разделены на три категории. В первую обширную группу входят вещества, вызывающие в той или иной степени расстройство пищеварения; в числе грибов, продуцирующих эти вещества, находится и волнушка (*Lactarius tarminosus*), которую в СССР повсеместно собирают для засола, после чего употребляют в пищу без всяких вредных последствий. Во вторую группу входят вещества, действующие на нервную систему; в числе их продуцентов находятся все виды, содержащие мускарин (*Amanita muscaria*, *A. pantherina*, грибы из родов *Inocybe*, *Clitocybe*, *Hebeloma*) и производные 4 - окситриптамина и серотонина (грибы из родов *Psilocybe*, *Stropharia*, *Panaeolus*). Наиболее опасны вещества третьей группы, обладающие гепатотропным и гемолитическим действием. Помимо печально знаменитой бледной поганки и близких ей видов *Amanita*, к числу грибов, производящих вещества с таким действием, относятся встречающийся в Центральной Европе и на западе Европейской части СССР гриб *Cortinarius orellanus*; выделенный из него токсин орелланин вызывает смертельное отравление, признаки которого появляются лишь через несколько дней после употребления гриба в пищу. Для множества высших грибов характерно наличие обладающих сильной физиологической активностью биогенных аминов и бетаинов. Таковы мускаридин и ацетилхолин из *Amanita muscaria*, омарин и бутиробетаин из *Polyporus sulphureus* обнаруженные ранее у морских беспозвоночных, тригонеллин из некоторых видов *Lactarius* и *Russula*, а также холин, содержание которого иногда превышает 0,5% от сухого веса грибов.

Помимо фитопатогенов, наносящих ущерб сельскохозяйственным и прочим культурным растениям, заслуживают внимания и древоразрушающие грибы, отнимающие у человека немалую часть строительной и поделочной древесины. Все многообразие древоразрушающих грибов независимо от их таксономической принадлежности может быть сведено к двум основным типам гниения, которое они вызывают. К первому типу относятся грибы, обладающие набором ферментов, позволяющих разрушать и использовать все ферменты древесины, как клетчатку, так и лигнин. Это так называемый коррозийный тип разрушения древесины («белая гниль»).

Ко второму типу относятся грибы, у которых отсутствуют ферменты типа фенолоксидаз (лакказа, тирозиназа и т. п.) и которые поэтому не могут использовать лигнин, а разрушают лишь углеводный комплекс древесины. Это деструктивный тип распада древесины («бурая гниль»). Интересно, что у грибов, вызывающих бурую гниль, биосинтез стероидов и тритерпеновых кислот выражен значительно ярче, чем у грибов, с коррозийным типом действия. Возможно, что у первых,

ферментные системы которых направлены на метаболизацию целлюлозы до гексоз, образование стерринов есть способ утилизации избыточного ацетата.

Чрезвычайно интересный аспект межвидового взаимодействия растений и микроорганизмов представляют собой фитоалексины или, как их называют иначе, стрессовые метаболиты растений. Фитоалексины - это антибиотические вещества, образующиеся в тканях растений. Когда в последние попадает микробная инфекция, для них характерны следующие признаки. 1. Их биосинтез индуцируется или резко интенсифицируется только при контакте клеток растения-хозяина с микроорганизмом, т. е. в результате взаимодействия двух метаболических систем. 2. Защитная реакция наблюдается только у живых тканей, а ее развитие приводит к некрозу, т. е. фитоалексины - это продукты некробиоза клетки хозяина. 3. Антибиотическое действие фитоалексинов обусловлено тем, что в высокой концентрации они нарушают центральные процессы обмена — биосинтез нуклеиновых кислот и белка, дыхание, окислительное фосфорилирование - и изменяют проницаемость клеточных мембран; хотя фитоалексины не специфичны по отношению к грибам, последние могут быть чувствительны к ним в разной степени. 4. Устойчивость растения к действию патогенов определяется скоростью накопления фитоалексинов в пораженном участке: чем быстрее они там накапливаются, тем устойчивее растение по отношению к данному микроорганизму, скорость же этой ответной реакции специфична и генетически детерминирована. 5. Образование фитоалексинов ограничивается только пораженной тканью и тканями, окружающими очаг инфекции. Суть процесса отторжение части ради спасения целого.

В ходе химического поединка с растением-хозяином патогенные грибы способны превращать фитоалексины в менее токсичные для них продукты. Так, птерокарпановые алексины из сладкого и на красного клевера метаболизируются тремя патогенными грибами – *Botrytis cinerea*, *Colletotrichum ciffeanum* и *C. Lindemuthium* - в менее токсичные соединения в основном за счет гидроксирования и метилирования - деметилирования, а виеронэпоксид восстанавливается под действием *B. cinerea* в виеролэпоксид, обладающий заметно меньшей антифунгальной активностью.

С точки зрения молекулярной биологии воздействие антибиотиков и всех вообще токсинов на живую клетку сводится к трем основным схемам: во-первых, нарушение нормальной работы ферментов, во-вторых, нарушение процессов передачи генетической информации и, в-третьих, нарушение нормального состояния цитоплазматических мембран и клеточной оболочки. Конечно, такая классификация достаточно условна,

но она помогает выявить сходство и различие в механизмах действия различных антибиотиков.

Актиномицины, впервые выделенные в 1940 г. из культуральной жидкости одного из видов *Streptomyces* (*Actinomyces*) группой Ваксмана, образуются большим числом актиномицетов. Для всех них характерно сочетание одного и того же гетероциклического ядра с двумя одинаковыми (или почти одинаковыми) пентапептидными лактонами; примером может служить актиномицин. Широкий спектр действия актиномицинов, в частности их противоопухолевая активность, определяется способностью образовывать молекулярные ассоциаты с ядерной ДНК во много раз эффективнее, чем с РНК или другими компонентами клетки: внедряясь между двумя спиралями ДНК они избирательно нарушают способность ДНК служить матрицей для синтеза ядерной РНК и тем самым подавляют в самом зародыше образование всех жизненно важных белков. К числу антибиотиков, действующих на уровне ДНК/РНК, относятся и митомицины, на пример митомицин А, выделенный из *S. caespitosus*. Их мишенью также служит ядерная ДНК, к которой они благодаря наличию в их молекулах нескольких реакционных центров «пришиваются» ковалентными связями. Возникающие между двумя спиралями ДНК сшивки мешают их расплетанию и включению в дочерние пары, как это требуется для репликации ДНК.

Противоопухолевый антибиотик оливомицин из *Streptomyces* тоже, по-видимому, внедряется в структуру ДНК. Во всех случаях антибиотическое действие связано с нарушением матричной функции ДНК. Другие же антибиотики, действующие на уровне ингибирования ферментов, просто не дают образоваться этой матрице. Так, азасерин препятствует биосинтезу ДНК, подавляя один из необходимых для него ферментов, а многие нуклеозидные антибиотики, например формин (изомер аденозина, содержащий пиразольный цикл вместо имидазольного), включаются в ДНК вместо нормальных нуклеотид, что делает ее негодной для дальнейшей транскрипции. Итак, мишенью этих антибиотиков тем или иным образом оказываются ядерная ДНК и информационный процесс на уровне ДНК/РНК.

Из антибиотиков, влияющих на функционирование цитоплазматических мембран, особо интересны макроциклические антибиотики вызывающие специфические изменения проницаемости для катионов. Помимо энниатина, в эту группу входит высокосимметричный валиномицин и другие близкие ему депсипептиды. При образовании комплекса с ионом  $K^+$  конформация их молекул изменяется таким образом, что облегчается перенос калия через липидный слой мембран. Сходным механизмом действия обладают макротетралиды, простейшим представителем которых является нонактин и родственные им



полиэфирные антибиотики с незамкнутым макроциклом (нигерин). Метаболические последствия изменения ионной проницаемости мембран очень глубоки. Так, ваиномицин разобщает окислительное фосфорилирование в клетках бактерий, поскольку вся энергия запасенная в виде макроэргических фосфатных связей, начинает расходоваться на форсируемый антибиотиком перенос калия.

Рассмотрение экологических аспектов антибиоза было бы неполным без упоминания о фитонцидах - антибактериальных, антифунгальных и протистоцидных веществах, вырабатываемых здоровыми растениями. Важную роль в развитии химии фитонцидов сыграли пионерские исследования Токина и его последователей, начатые еще с конца 20-х годов. В частности, обнаруженное Токиным антибиотическое действие экстрактов чеснока получило объяснение после выделения из них аллицина, обладающего сильным бактерицидным действием; обильное выделение аллицина при механическом повреждении растительных тканей предохраняет их от проникновения микробной инфекции. С давних пор устойчивость кедровой древесины к разрушительному действию времени вошла в поговорку. Причиной такой устойчивости является высокое содержание в древесине кедровых пород фунгицидных веществ, к которым особенно чувствительны грибы, вызывающие гниение древесины. У красного кедра (*Thuja plicata*) роль фунгицидов выполняют туйевая кислота и производные трополона, из которых особенно активен В-туйяплицин. В древесине желтого кедра (*Chamaecyparis nootkatensis*) эту роль играют хамова кислота и близкие ей хаминовая кислота и нуткатон. В корнях пирея содержится агропирен - один из простейших представителей ацетиленовых антибиотиков. Особенно характерно наличие полиацетиленовых и полиениновых антибиотиков для представителей семейства сложноцветных; как правило, эти антибиотики содержатся в корнях и действуют преимущественно на почвенные бактерии. В корнях *Anemoba pulsatilla* и ряда других лютиковых содержится глюкозид ранункулин, который при повреждении тканей растения претерпевает ферментативный гидролиз с образованием глюкозы и чрезвычайно токсичного протоанемонина, подавляющего рост многих низших грибов, почвенных дрожжей и ряда простейших. Интересная роль усниновой кислоты, вырабатываемой рядом лишайников: в повышенной концентрации (10 мкг/мл) она подавляет рост одноклеточных зеленых водорослей *Chlamidomonas*.

У мягких кораллов (*Alcyonacea*) средством пассивной защиты от крупных хищников вроде рыб являются токсические терпеноиды, например 14-членный циклический дитерпеноид саркофин у обитающего в Красном море *Sarcophytum glaucum*, токсичный для рыб *Gambusia*, или сесквитерпен африканол из индонезийских видов *Lemnalia*, токсичный не

только для рыб, но и для одноклеточных водорослей. Аплизиатоксин (ЛД<sub>100</sub> на мышах 0,3 мг/кг), выделяемый из пищеварительной железы или средней кишки гавайских аплизий, представляет собой чрезвычайно лабильный ацетогенин, содержащий фрагменты макроциклического дилактона в сочетании со спиртовыми и эфирными группировками и остатком п-бромфенола. Ряд препаратов, извлекаемых из токсичных морских беспозвоночных, представляет интерес для медицины и сельского хозяйства. Чрезвычайно интересен факт обнаружения соединений, близких простагландинам группы А, в мягких кораллах *Plexaura homomalla*, у которых они встречаются как в неактивной 15-(R)-конфигурации, так и в активной 15-(S)-конфигурации. До этого простагландины были известны только как «клеточные» гормоны млекопитающих.

Все изученные до сих пор яды скорпионов имеют белковую природу. Для позвоночных представляют опасность полипептидные нейротоксины воздействующие на трансмембранный перенос ионов натрия в нервных клетках. По морфологическим признакам скорпионы распадаются на две большие группы: бутоидов (*Buthidae*) и хактоидов (*Chactidae*) которые разделились еще в силурийскую эпоху и с тех пор эволюционировали самостоятельно. У американского *Centruroides sculpturatus*, относящегося к бутоидам, яд состоит из нескольких белков; главным действующим началом являются три нейротоксичных белка, имеющих основной характер, в состав которых входят четыре дисульфидных мостика. Эти нейротоксичные белки состоят лишь из одной полипептидной цепи, содержащей 65 или 66 аминокислотных остатков и мало отличающихся друг от друга по последовательности аминокислот. Еще больше белковых компонентов содержится в яде среднеазиатского *Buthus occitanus*. У южно-индийского скорпиона *Heterometrus scaber*, относящегося к хактоидам, в состав яда входят кислая фосфатаза, гиалуронидаза, ацетилхолинэстераза, РНК-аза и не обладающий ферментативной или гемолитической активностью токсичный гликопротеин с молекулярным весом около 15000; в состав этого гликопротеина входят глюкозамин, галактозамин, снлловая кислота и фукоза.

Помимо нейротоксинов в ядре скорпионов присутствуют также инсектотоксины, обладающие мощным паралитическим действием на насекомых, но не опасные для млекопитающих. Из яда среднеазиатского пестрого скорпиона *Buthus ereus* выделен инсектотоксин, содержащий в цепи 36 аминокислотных остатков и четыре дисульфидных мостика; этот пептид заметно отличается по своему строению от инсектотоксина *Androcto*.

Яды тарантулов также имеют белковую природу; для теплокровных животных они сравнительно малоопасны. У среднеазиатского тарантула в яде преобладают кислые белки, в том числе гиалуронидаза, а у *Dugesia hentzi* токсичный белок (молекулярный вес 500), наоборот, содержит большое количество лизина.

Очень сильным общим действием обладает белковый яд пауков рода *Latrodectus* к которому относится печально известный каракурт (*L. Tredecimguttatus*), обитающий в пустынной и степной зоне в Средней Азии, Нижнем Приуралье и Поволжье, на Кавказе, в Крыму, а также в Иране, Афганистане и по берегам Средиземного моря. Периодически (раз в 10-15 лет) наблюдаются вспышки его массового размножения. Особенно ядовиты половозрелые самки каракурта в период предбрачной и послебрачной миграции: число укусов каракуртом людей и животных в этот период (июнь - июль) резко повышается, что иногда приводит к значительному падежу скота, особенно лошадей и верблюдов. Не менее опасен ближайший родственник каракурта – северо-американский паук *L. mactans*, получивший название «черной вдовы» (*black widow*). Яд обоих пауков действует как ингибитор ацетилхолинэстеразы в синапсах. При изучении яда в нем обнаружено не менее 7 белков, способных блокировать нервно-мышечную передачу; эти белки имеют молекулярный вес около 130 000 и не содержат углеводных остатков. Подобно яду змей, яд каракурта находит применение в фармакологии. В частности, он является одним из лучших средств при лечении ботулизма.

У муравьев яды белковой природы характерны для представителей рода *Mutgesia*, относящихся к наиболее примитивным муравьям-бульдогам (подсемейство *Ponerinae*); помимо *M. gulosa* белковый яд обнаружен и у *M. ruginervis* укусы которого очень болезненны.

Чрезвычайно интересным примером заимствования насекомыми химического оружия растений является хорошо известный пчеловодам прополис — «пчелиный клей», с помощью которого пчелы предохраняют улей от вредной микрофлоры — плесени и микробов. Прополис губителен более чем для 100 видов патогенных микроорганизмов, благодаря чему он находит применение в народной медицине в последнее время наблюдается оживление интереса к прополису среди фармакологов которых привлекает в нем сочетание широкого и устойчивого спектра антибиотического действия с практической безвредностью для человека. Растительное происхождение прополиса пчел видно из факта нахождения в нем фенольных и терпеновых соединений, характерных для высших растений. Недавно было установлено, что собираемая пчелами пыльца ни в свободной, ни в связанной форме не содержит веществ, характерных для прополиса; это согласуется с наблюдением, что периоды наиболее интенсивного сбора пыльцы и прополиса у пчел не совпадают.

Источником прополиса служат выделения древесных почек содержащие большое число фенольных ингибиторов. Качественный химический состав выделений пазушных почек березы полностью совпадает с составом собранного в середине лета свежего прополиса в зависимости от местонахождения улья состав прополиса изменяется в соответствии с метаболитным составом выделений почек у растений (тополя, ольхи и т. д.). Среди биологически активных компонентов прополиса-ароматические кислоты (бензойная п-окси- и п-метоксibenзойные, п-кумаровая), изованилин, многочисленные флавононды (кемпферол галангин, норингевин и др.), а также терпеноиды например ацетоксибетулинол и бисаболол. Хотя антибиотическая (точнее, фитонцидная) активность каждого из компонентов прополиса по отдельности сравнительно невелика, сочетание большого числа фитонцидов, обладающих различными механизмами действия, создает почти непреодолимый для микроорганизмов барьер и препятствует выработке у них резистентности к прополису. Удачный способ противомикробной защиты, найденный пчелами в процессе эволюции.

Что наиболее древней формой змеиных ядов являются кардиотоксинт из которой в процессе филогенеза образовались две разные формы нейротоксинов отличающихся по молекулярному весу. Нейротоксичные полипелтиды блокируют нервно передачу в мионевральных синапсах. За биологические эффекты иного рода (гемолиз, деполяризацию скелетных мышц, кардио- и цитотоксическое действие, местное раздражение и др.) отвечают другие пептиды, по своему строению весьма сходные с нейротоксинами. Эти эффекты проявляются, по-видимому, на уровне плазматических мембран. Полипептиды, вызывающие эти эффекты, можно классифицировать как цитотоксины или мембрано-активные яды, действие их усиливается в присутствии фосфолипазы А. Из яда египетской кобры *Naja haje anulifera* выделены три нейротоксина, содержащих цепь из 61 остатка аминокислот и 4 дисульфидных мостика. Гемолитический токсин из яда африканской кобры *Naemachatus haemachates* также имеет цепь из 61 аминокислотного остатка с 4 дисульфидными сшивками.

Змеиные яды — богатейший источник ферментов. Так, в яде среднеазиатской кобры содержатся фосфолипаза, рибонуклеаза и другие ферменты гидролитического характера. Высокой физиологической активностью обладает яд змей из рода *Bungarus*. Выделяемый из него абунгаротоксин обладает активностью фосфолипазы А и одновременно является мощным ингибитором дыхательных ферментов. Помимо белков с активностью фосфолипазы А, протеазы и гиалуронидазы в яде *Bungarus* содержатся сильно действующие кардио- и нейротоксины и

ацетилхолинэстераза. Препараты из яда змей широко используются в терапевтических целях.

У пчел, не ведущих общественного образа жизни, например у пчел-плотников, половые феромоны играют такую же важную роль, как и у бабочек. В брачный период самцы пчелы-плотника *Xylocopa hirtissima* привлекают к себе самок с помощью аттрактанов, содержащихся в секрете мандибулярных желез. Основным компонентом секрета является лактон 5-окси-2-метилгексановой кислоты (с цис-расположением метильных групп); помимо него в секрет входят бензальдегид, ванилин, п-крезол и парафины  $C_{15}$  -  $C_{18}$ . У родственного вида *Xylocopa virginica* секрет мандибулярных желез не содержит этого о-лактона. Возможно, по этой причине в брачный период самцы *X. virginica* ведут себя по-иному: они патрулируют в воздухе и спариваются с теми самками, которых им удается перехватить. Интересно, что у некоторых видов муравьев-древоточцев (*Camponotus*) о-лактон, продуцируемый мандибулярными железами самца, действует на самок как возбудитель афродизиака при иницировании брачного полета.

Все больше данных свидетельствует о роли обоняния в проявлении полового инстинкта у млекопитающих. Как у мышей, так и у крыс пахучее вещество из препуциальной железы самца стимулирует половую активность самки. В вагинальных выделениях хомяка (*Cricetus cricetus*) обнаружен диметилдисульфид, действующий на самцов хомяка как половой аттрактант и возбудитель. Запах этого нехитрого вещества вызывает у них те же реакции, что и присутствие рецептивной самки. В секрете, вырабатываемом в анальном мешке рыжей лисы (*Vulpes vulpes*), содержатся диамины путресцин и кадаверин и летучие жирные кислоты. В сочетании с андрогенными гормонами обонятельный фактор влияет на агрессивность самцов и иерархию внутри популяции млекопитающих. Так, молодые кастрированные самцы мышей, андрогенизированные регулярными инъекциями тестостеронпропионата, ведут себя примерно так же, как и некастрированные. Их агрессивность направляется преимущественно на самцов; она подавляется, если на шкуру самца-соперника нанести мочу молодой самки.

В историческом плане крайне опасным для жизни на Земле загрязнением представляется отравление Мирового океана, в результате которого снизятся интенсивность фотосинтеза и, соответственно, содержание кислорода в атмосфере. Мировой океан — это большой бессточный пруд, скорость загрязнения которого стремительно возросла в индустриальную эпоху. Однако не меньшей опасностью может оказаться загрязнение стратосферы и разрушение защитного слоя озона. Это такая же глобальная проблема, как и загрязнение вод.

Объемное содержание озона в воздухе у поверхности Земли

составляет около миллионной доли процента. Общее его содержание в воздушном океане соответствует слою газа толщиной всего 3 мм (при нормальном давлении). Основная масса озона находится в верхних слоях атмосферы и стратосфере (10-30 км), где он образуется из кислорода за счет энергии «жестких» ультрафиолетовых лучей с длиной волны ниже 185 нм. Более длинноволновый ультрафиолет (200-320 нм) вызывает, наоборот, распад озона. На поддержание подвижного равновесия кислород = озон в стратосфере и затрачивается энергия коротковолновой части солнечного спектра. Поглощение озоном «жестких» ультрафиолетовых лучей предохраняет все живое на Земле от их разрушительного действия без него действие солнца на нас было бы подобно действию бактерицидной лампы на микробы.

В последние годы было обращено внимание на опасность, которую представляет для защитного слоя озона утечка в атмосферу производимых промышленностью галогенметанов:  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CCl}_4$ . Фреон, широко используемый в холодильных агрегатах, и четыреххлористый углерод, мировое производство которого после 1950 г. примерно удваивается через каждые пять лет под действием Уф-света диссоциируют на свободные радикалы. Образующиеся атомы хлора катализируют разложение озона. Эти утечки могут в определенный момент оказаться достаточными, чтобы нарушить равновесную концентрацию  $\text{O}_3$  в стратосфере. Основным загрязнителем стратосферы является четыреххлористый углерод, содержание которого примерно втрое больше содержания  $\text{CFCl}_3$  и  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  вместе взятых..

Другим загрязнителем атмосферы, потенциально опасным для защитного слоя озона, являются окислы азота, источниками которых служат промышленность авиация и даже почвенные бактерии, метаболизирующие нитрат удобрений. Сложность оценки этой опасности заключается в том, что в отличие от загрязнения океана она труднее поддается непосредственному наблюдению. Выводы же, сделанные на основании расчетных данных, иногда оказываются противоречивыми из-за того, что не известны достоверно константы скоростей всех реакций, влияющих на равновесие озон = кислород.

Помимо глобальной опасности, связанной с возможностью разрушения защитного слоя озона и усилением жесткой УФ-радиации, загрязнение атмосферы в ее нижних слоях представляет опасность и для Мирового океана и для почвы. Наличие в атмосфере веществ, способных переходить под действием солнечного света в возбужденное состояние, создает опасность фотохимического загрязнения воздуха и образования агрессивных частиц, например синглетного кислорода. Последний может вызывать некоторые виды рака, в первую очередь - рак кожи. Одним из сильнейших известных канцерогенов является бенз[а]пирен (BaP), а также

другие полиядерные ароматические углеводороды, образующиеся при неполном сгорании самых различных органических субстратов. Выброс БаП в атмосферу резко возрос в связи с распространением двигателей внутреннего сгорания и интенсивным потреблением горючих ископаемых в промышленности и энергетике. Только в США ежегодно выпускается в атмосферу до 1300 т БаП, тогда как на индукцию рака кожи или легких у человека достаточно нескольких миллиграммов БаП. Попадая из воздуха в почву, воду и растения, БаП и его аналоги могут попадать в организм человека вместе с продуктами питания.

Еще одной важной проблемой химической экологии является увеличение резистентности вредных организмов (патогенных микробов и грибов растительноядных и кровососущих насекомых и т. д.) по отношению к используемым против них химическим препаратам. Основной причиной проявления устойчивых рас микроорганизмов и насекомых является изменение наследственных особенностей под влияние регулярно действующего нового фактора естественного отбора. Скорость естественного отбора в популяции зависит от скорости репродукции и от наличия жестких факторов отбора. По существу борясь с помощью антибиотиков или инсектицидов со своими плодовитыми врагами, человек невольно занимается их селекцией и выведением устойчивых «пород».

Резистентности к антибиотикам, угнетающим биосинтез белка, может иметь как хромосомную, так и внехромосомную природу. В первом случае хромосомные мутации приводят к таким изменениям в рибосомно-матричной системе, при котором связывание антибиотика с рибосомными субъединицами ослабевает. Во втором случае индуцируется образование ферментных систем, инактивирующих антибиотики путем их химической трансформации (например,  $\beta$ -лактамазы, разрушающей пенициллины и цефалоспорины, или ферментов, осуществляющих фосфорилирование, аденилирование и ацелирование аминокликозидных антибиотиков). Проблеме антибиотикорезистентности посвящен ряд обзоров.

Помимо отравления Мирового океана с его опасными для всей планеты последствиями, загрязнение окружающей среды оста точными пестицидами проявляется и более непосредственно — в виде угрозы здоровью человека и полезных животных (вплоть до почвообразующих бактерий). В особенности это касается высоко-устойчивых хлорорганических пестицидов, обладающих способностью накапливаться в жировых тканях печени, мозга и других жизненно важных органов, Причем при передаче пестицидов по цепи питания эта аккумуляция возрастает. При анализе содержания хлорорганических и фосфорорганических инсектицидов в животных кормах (рыбной муке, маисе, ячмене и сое).

Регулярное отравление некоторыми хлор-, фосфор и ртутьсодержащими инсектицидами в концентрациях порядка 0,001—0,05 от ЛД<sub>50</sub> вызывает у подопытных животных ряд патологических изменений внутренних органов у рыб, птиц и млекопитающих. Хлорорганические пестициды нарушают репродуктивную функцию. Содержание хлорсодержащих инсектицидов в жировой ткани кишечника, печени и мозга при токсичном гепатите, портальном циррозе, метастазирующей гепатоме и других болезнях внутренних органов в 2-2,5 раза выше, чем у случайно погибших людей, не имевших контакта с инсектицидами; у людей, использовавших регулярно ДДТ в садоводстве и быту, содержание ДДТ в жировых тканях втрое выше, чем у тех, кто им пользовался спорадически. Ограничения, введенные на употребление ДДТ и других хлорсодержащих инсектицидов, уменьшают опасность отравления человека. Так, в 1972 г. в Польше их содержание в крови и жировой ткани людей, не имеющих профессионального контакта с этими соединениями, снизилось вдвое по сравнению с 1967 г.

Разложение остаточных инсектицидов и гербицидов находящимися в почве микроорганизмами — один из важнейших процессов самоочищения природы. Однако другая сторона этого процесса заключается в том, что пестициды, подобно антибиотикам, нарушают нормальную жизнедеятельность почвенных бактерий, и это ухудшает плодородие почв. Так, по данным бельгийских ученых, постоянно используемые для свекловичных культур пестициды снижают биологическую активность почвы (микробную и ферментативную), увеличивают период минерализации азота и, в конечном счете, ухудшают сахаристость свеклы.



# ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

## СХЕМА ВАЖНЕЙШИХ ТИПОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

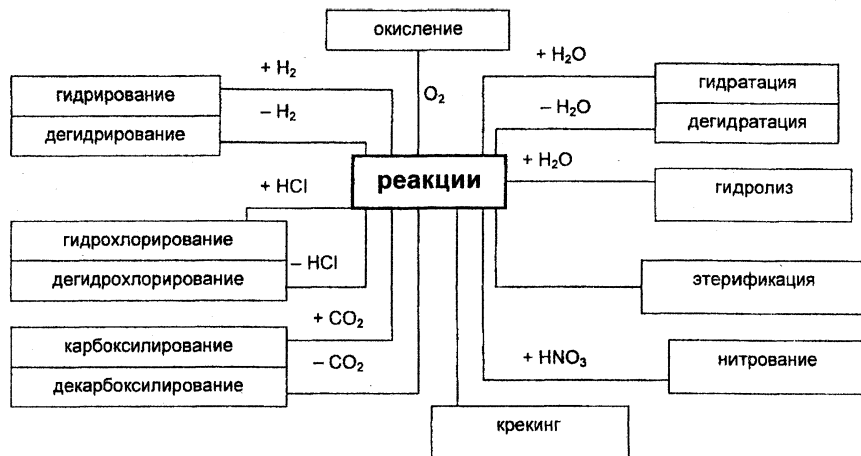


Таблица 2

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ И КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Функциональные группы	Классы соединений	Представитель	
		название	формула
Галогены: F, Cl, Br, I	Галогенпроизводные	хлорметан	$CH_3 - Cl$
Гидроксил - OH	Спирты	метанол	$CH_3 - OH$
	Фенолы	фенол	$C_6H_5 - OH$
Карбонил $>C=O$	Альдегиды	этаналь	$CH_3 - C \begin{matrix} = O \\ \backslash \\ H \end{matrix}$
	Кетоны	пропанон	$CH_3 - C \begin{matrix} = O \\ \backslash \\ CH_3 \end{matrix}$
Карбоксил - COOH	Карбоновые кислоты	этановая кислота	$CH_3 - C \begin{matrix} = O \\ \backslash \\ OH \end{matrix}$
Нитрогруппа - NO <sub>2</sub>	Нитросоединения	нитробензол	$C_6H_5 - NO_2$
Аминогруппа - NH <sub>2</sub>	Альдегиды	фениламин (анилин)	$C_6H_5 - NH_2$
Меркаптогруппа - SH	Меркаптаны (тиоспирты)	метилмеркаптан	$CH_3 - SH$



Таблица 5

Некоторые физические свойства соединений гомологического ряда предельных углеводородов (алканов)  $C_n H_{2n+2}$  и названия их одновалентных радикалов (алкилов) нормального строения

Формула углеводорода	Название	$t_{\text{плав.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Кол-во изомеров	Формула радикала	Название
$CH_4$	метан	-184	-162	1	$-CH_3$	Метил
$H_3C-CH_3$	этан	-172	-88	1	$-CH_2-CH_3$	Этил
$H_3C-CH_2-CH_3$	пропан	-188	-42	1	$-CH_2-CH_2-CH_3$ $CH_3-CH-CH_3$ 	н-пропил изопропил
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$	бутан	-138	0	2	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	н-бутил
$H_3C-(CH_2)_2-CH_3$	пентан	-130	36	3	$-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$	н-пентил (амил)
$H_3C-(CH_2)_3-CH_3$	гексан	-95	69	5	$-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$	н-гексил
$H_3C-(CH_2)_4-CH_3$	гептан	-91	93	9	$-CH_2-(CH_2)_4-CH_3$	н-гептил
$H_3C-(CH_2)_5-CH_3$	октан	-57	126	18	$-CH_2-(CH_2)_5-CH_3$	н-октил
$H_3C-(CH_2)_6-CH_3$	нонан	-54	151	35	$-CH_2-(CH_2)_6-CH_3$	н-нонил
$H_3C-(CH_2)_7-CH_3$	декан	-30	174	75	$-CH_2-(CH_2)_7-CH_3$	н-децил

Таблица 6

Представители этиленовых углеводородов (алкенов)  $C_n H_{2n}$  и их одновалентные радикалы

Формула углеводорода	Название	Точка плав., $^\circ\text{C}$	Точка кип., $^\circ\text{C}$	Формула радикала	Название радикалов
$H_2C=CH_2$	этен (этилен)	-169,4	-103	$H_2C=CH-$	этилил (винил)
$H_2C=CH-CH_3$	пропен (пропилен)	-185,2	-47,0	$H_2C=CH-CH_2-$ $-HC=CH-CH_3$ $-C\equiv CH_2$ $CH_3$	пропенил-2 пропенил-1 1-метилэтинил-1 (изопропенил)
$H_2C=CH-CH_2-CH_3$	1-бутен	-139,3	-6,3	$-HC=CH-CH_2-CH_3$	бутилил-1

Таблица 7

Представители ацетиленовых углеводородов (алкинов)  $C_n H_{2n-2}$  и их одновалентные радикалы

Формула углеводорода	Название	Точка плав., $^\circ\text{C}$	Точка кип., $^\circ\text{C}$	Формула радикала	Название радикалов
$HC\equiv CH$	этин (ацетилен)	-81,8	-83,6	$HC\equiv C-$	этинил (ацетиленил)
$HC\equiv C-CH_3$	пропин	-101,5	-23,3	$HC\equiv C-CH_2-$ $-C\equiv C-CH_3$	пропинил-2 (пропаргил) пропинил-1
$HC\equiv C-CH_2-CH_3$	1-бутин	-122,5	8,6	$-C\equiv C-CH_2-CH_3$	бутинил-1

Таблица 8

Некоторые диеновые углеводороды (алкадиены)  $C_nH_{2n-2}$ 

Формула	Номенклатура		Положение двойных связей
	систематическая	тривиальная	
$H_2C = C = CH_2$	пропadiен-1,2	аллен	кумулярованное
$H_2C = CH - CH = CH_2$	бутадиен-1,3	дивинил	Сопряженное (конъюгированное)
$H_2C = \underset{CH_3}{CH} - CH = CH_2$	2-метилбутадиен-1,3	изопрен	Сопряженное
$H_2C = CH - (CH_2)_2 - CH = CH_2$	Гексадиен-1,5	диаллил	изолированное

Таблица 9

Ароматические углеводороды (арены)  $C_nH_{2n-6}$ 






Формула углеводорода	Название	Точка плав., °C	Точка кип., °C
	бензол	5,4	80,1
	толуол	- 93	110,6
	ортоксилол	- 28	144,4
	метаксилол	- 53	189,1
	параксилол	13	138,4

Таблица 10

## Классификация спиртов

Параметр классификации	Разновидности
1. по радикалу	Предельные, непредельные, ароматические, алициклические
2. по положению гидроксильной группы	Первичные, вторичные, третичные
3. по числу гидроксильных групп	Одноатомные (алкоголи), двухатомные (гликоли), трехатомные, полиатомные и т. д.

## Одноатомные спирты, их номенклатура

Формулы	Номенклатура		
	систематическая	рациональная	тривиальная
$\text{CH}_3 - \text{OH}$	метанол	карбинол	метиловый (древесный)
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$	этанол	метилкарбинол	этиловый (винный)
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	пропанол-1	этилкарбинол	n-пропиловый
$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	пропанол-2	диметилкарбинол	изопропиловый
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	бутанол-1	пропилкарбинол	n-бутиловый
$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	бутанол-2	метилэтилкарбинол	вторичный бутиловый
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	2-метилпропанол-1	изопропилкарбинол	первичный изобутиловый
$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{OH}}{\text{C}}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	2-метилпропанол-2	триметилкарбинол	третичный изобутиловый

Таблица 12

## Некоторые альдегиды, их номенклатура

Формулы	Номенклатура	
	систематическая	тривиальная
$\text{H} - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \text{O}$	метаналь	муравьиный (формальдегид)
$\text{H}_3\text{C} - \text{CHO}$	этаналь	уксусный (ацетальдегид)
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$	пропаналь	пропионовый
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$	бутаналь	масляный
$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CHO}$	2-метилпропаналь-1	изомасляный
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHO}$	пропеналь	акролеин
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$	бутен-2-аль-1	кротоновый

Таблица 13

## Некоторые кетоны, их номенклатура

Формулы	Номенклатура	
	систематическая	рациональная
$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{O}$	пропанон	диметилкетон (ацетон)
$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{C}} = \text{O}$	бутанон-2	метилкетон
$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{C}} = \text{O}$	пентанон-2	метилпропилкетон
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	пентанон-3	диэтилкетон
$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CO} - \text{CH}_3$	3-метилбутанон-2	метилпропилкетон

Таблица 14

## Классификация карбоновых кислот




Параметр классификации	Виды классификаций по параметру	Общая формула	Представители
1. по радикалу	1) насыщенные	$C_n H_{2n+1} COOH$	$H_3C - CH_2 - COOH$ пропановая (пропионовая)
	2) ненасыщенные	$C_n H_{2n-1} COOH$	$H_2C = CH - COOH$ пропеновая (акриловая)
		$C_n H_{2n-3} COOH$ и т. д.	$H_2C \equiv CH - COOH$ пропиновая
	3) ароматические	$C_n H_n -1 COOH$	 бензойная
		$C_n H_n -2 (COOH)_2$ и т. д.	
4) алициклические	$C_n H_{2n-1} COOH$	 - COOH циклобутанкарбоновая	
5) гетероциклические		 - COOH никотиновая	
2. по числу карбоксильных групп	1) монокарбоновые (одноосновные)	$R - COOH$	$H_3C - COOH$ уксусная (этановая)
	2) дикарбоновые (двухосновные)	$R (COOH)_2$	$HOOC - CH_2 - COOH$ малоновая (пропандиовая)
	3) трикарбоновые (трехосновные)	$R (COOH)_3$	$HOOC - CH_2 - CH - CH_2 - COOH$ COOH лимонная
	4) поликарбоновые (многоосновные)	$R (COOH)_n$	гуминовые, фульвокислоты

Таблица 15

## Одноосновные предельные карбоновые кислоты







Формула кислоты	Название	t пл, °C	Формула радикала - ацила	Название ацила
$H - COOH$	Метановая (муравьиная)	8,4		Метаноил (формил)
$H_3C - COOH$	Этановая (уксусная)	16,6		Этаноил (ацетил)
$H_3C - CH_2 - COOH$	Пропановая (пропионовая)	-22		пропаноил (пропионил)
$H_3C - (CH_2)_2 - COOH$	Бутановая (масляная)	-8		бутаноил (бутирил)
$H_3C - (CH_2)_3 - COOH$	Пentanовая (валериановая)	-34,5		н-пентаноил (валерил)
$H_3C - (CH_2)_4 - COOH$	Гексановая (капроновая)	-1,5		н-гексаноил, (капроил)

Таблица 16

## Названия некоторых кислот и их радикалов

Название кислоты		Название радикала (ацила)	Формула радикала (ацила) RCO
систематическое	тривиальное		
Предельные алифатические монокарбоновые кислоты			
Метановая	Муравьиная	Формил	HCO-
Этановая	Уксусная	Ацетил	CH <sub>3</sub> -CO-
Пропановая	Пропионовая	Пропионил	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-
Бутановая	Масляная	Бутирил	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-
Пentanовая	Валериановая	Валерил	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-
Октадекановая	Стеариновая	Стеарил	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CO-
Гексадекановая	Пальмитиновая	Пальмитил	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -CO-
Предельные алифатические дикарбоновые кислоты			
Этандиовая	Щавелевая	Оксалил	-OC-CO-
Пропандиовая	Малоновая	Малонил	-OC-CH <sub>2</sub> -CO-
Бутандиовая	Янтарная	Сукцинил	-OC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-
Пентандиовая	Глутаровая	Глутарил	-OC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-
Непредельные алифатические кислоты			
Пропеновая	Акриловая	Акрилоил	CH <sub>2</sub> =CH-CO-
2-метилпропеновая	Метакриловая	Метакрилоил	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-CO-
транс-Бутен-2-овая	Кроtonовая	Кротонил	CH <sub>3</sub> -CH=CH-CO-
цис-Октадецен-2-овая	Олеиновая	Олеил	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> -CO-
цис-Бутен-2-диовая	Малеиновая	Малеил	-OC-CH=CH-CO-
транс-Бутен-2-диовая	Фумаровая	Фумарил	
Карбоциклические кислоты			
Бензолкарбоновая	Бензойная	Бензоил	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-
1,2-бензолдикарбоновая	Фталева	Фталеил	

Таблица 17

## Важнейшие кислоты, входящие в состав жиров

Наименование	Формула	t пл, °C	Наименование	Формула	t пл, °C	Расположение двойных связей
предельные			непредельные			
Капроновая	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> COOH	-1,5	Олеиновая	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	14	(9) цис
Каприловая	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> COOH	16,2	Линолевая	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	-6,5	(9, 12) цис, цис
Каприновая	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH	31,6	Линолеиновая	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> COOH	-12,8	(9, 12, 15) цис, цис, цис
Лауриновая	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH	44,2	Элеостеариновая	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> COOH	48	(9, 11, 13) цис, транс, транс
Миристиновая	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOH	54,1	Арахидиновая	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> COOH	-49	(5, 8, 11, 14) цис, цис, цис, цис
Пальмитиновая	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	62,8	Эруковая	C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> COOH	34	(13) цис
Стеариновая	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	69,3				
Арахидиновая	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> COOH	74,9				

ЛИПИДЫ

Простые		Сложные	
Нейтральные жиры	Воски	Фосфолипиды	Сфинголипиды
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \\   \\ \text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \\   \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_{25}\text{H}_{53}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \\ \text{C}_{31}\text{H}_{63}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \\ \text{C}_{30}\text{H}_{61}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \\   \\ \text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \\   \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})-\square \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{NH} \quad \quad \quad \text{HO}-\text{P}(=\text{O}) \\   \quad \quad \quad   \\ \text{R}-\text{C}=\text{O} \quad \quad \text{O}-\square \end{array}$

R – углеводородные радикалы высокомолекулярных жирных кислот  
 □ – азотистое основание

Таблица 19

Образование эфиров и ангидридов

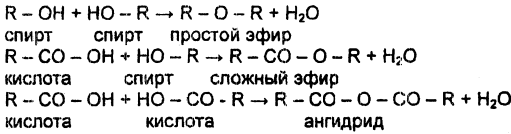


Таблица 20

Оксикислоты

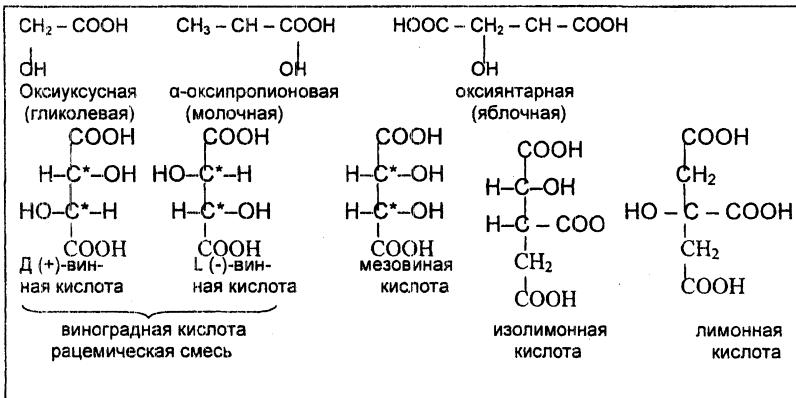




Таблица 21

Альдегидо- и кетокислоты

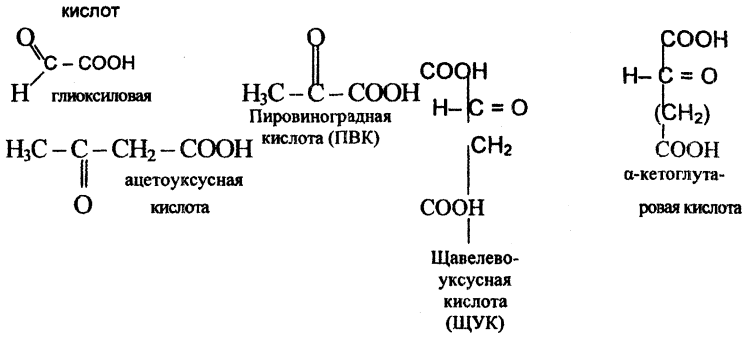
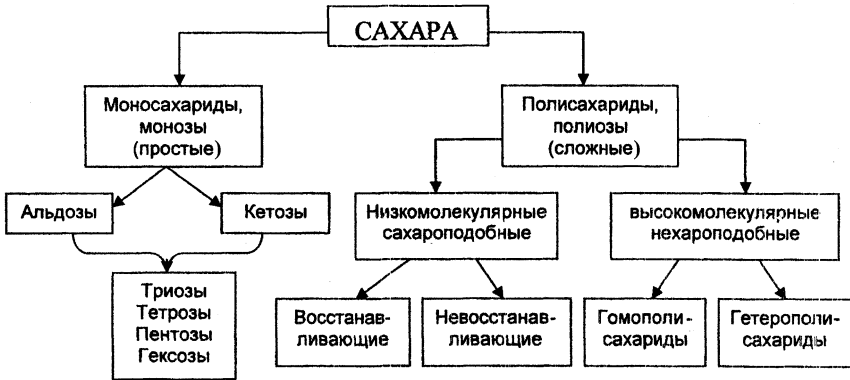


Таблица 22

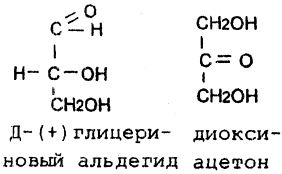
Классификация сахаров (углеводов)



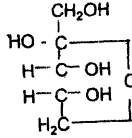
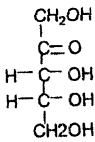
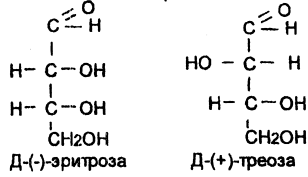
Примеры различных типов моносахаридов

(триозы, тетразы, пентозы: линейные и циклические формы)

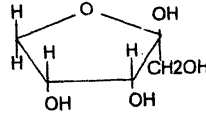
Триозы



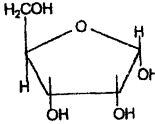
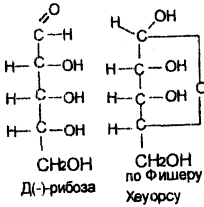
Тетразы



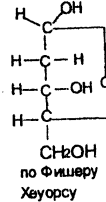
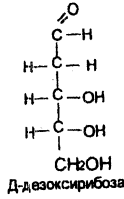
по Фишеру



по Хеурсу



По



По

ГЕКСОЗЫ

Линейная форма	Циклические формы	
	По Фишеру	По Хеурсу
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2\text{OH}  \end{array}  $ <p>Д (+)-глюкоза</p>	$  \begin{array}{c}  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2\text{OH}  \end{array}  $ <p>α-Д-глюкопираноза</p>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{OH} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{O} \\    \quad \backslash \\  \text{OH} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{H}-\text{C}-\text{O} \\    \quad \backslash \\  \text{OH} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{H}-\text{C}-\text{O} \\    \quad \backslash \\  \text{OH} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{OH}  \end{array}  $
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2\text{OH}  \end{array}  $ <p>Д (+)-манноза</p>	$  \begin{array}{c}  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2\text{OH}  \end{array}  $ <p>α-Д-маннопираноза</p>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{OH} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{O} \\    \quad \backslash \\  \text{OH} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{H}-\text{C}-\text{O} \\    \quad \backslash \\  \text{OH} \quad \text{OH} \\    \quad   \\  \text{H}-\text{C}-\text{O} \\    \quad \backslash \\  \text{OH} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{OH}  \end{array}  $
$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2\text{OH}  \end{array}  $ <p>Д (+)-галактоза</p>	$  \begin{array}{c}  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2\text{OH}  \end{array}  $ <p>β-Д-галактопираноза</p>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{OH} \\    \\  \text{OH}-\text{C}-\text{O} \\    \quad \backslash \\  \text{OH} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{H}-\text{C}-\text{O} \\    \quad \backslash \\  \text{OH} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{H}-\text{C}-\text{O} \\    \quad \backslash \\  \text{OH} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{OH}  \end{array}  $
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{OH} \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2\text{OH}  \end{array}  $ <p>Д (-)-фруктоза</p>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{OH} \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2\text{OH}  \end{array}  $ <p>β-Д-фруктофураноза</p>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{OH} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{O} \\    \quad \backslash \\  \text{OH} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{H}-\text{C}-\text{O} \\    \quad \backslash \\  \text{OH} \quad \text{OH} \\    \quad   \\  \text{H}-\text{C}-\text{O} \\    \quad \backslash \\  \text{OH} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{OH}  \end{array}  $

Таблица 25

## Образование дисахаридов

1. $\alpha$ -глюкоза + $\alpha$ -глюкоза, связь $\alpha$ -1,4	} восстанавливающие сахара
2. $\beta$ -глюкоза + $\beta$ -глюкоза, связь $\beta$ -1,4	
3. $\alpha$ -глюкоза + $\beta$ -галактоза, связь $\beta$ -1,4	
4. $\alpha$ -глюкоза + $\beta$ -фруктоза, связь $\alpha, \beta$ -1,2	} невосстанавливающие

Таблица 26

## Номенклатура первичных аминов

Формулы	Номенклатура	
	систематическая	тривиальная
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	Аминометан	Метиламин
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Аминоэтан	Этиламин
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	1-аминопропан	Пропиламин
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	2-аминопропан	Изопропиламин
$(\text{CH}_3)_2-\text{C}-\text{CH}_3$	2-амино,2-метилпропан	Третбутиламин

Таблица 27

## Номенклатура вторичных аминов

Формулы	Номенклатура	
	систематическая	тривиальная
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3$	1-метиламинометан	Диметиламин
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-метиламинопропан	Метилпропиламин
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	2-метиламинопропан	Метилизопропиламин

Таблица 28

## Номенклатура третичных аминов

Формулы	Номенклатура	
	систематическая	тривиальная
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_3$	Диметиламинометан	Триметиламин
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Диметиламиноэтан	Диметилэтиламин
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3 \text{ CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}-\text{CH}_3$	2-диметиламинопропан	диметилизопропиламин

Таблица 29

## Амиды

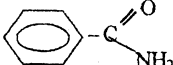
Формулы	t пл. °C	Номенклатура	
		систематическая	тривиальная
$\text{H}-\text{CO}-\text{NH}_2$	2	Форма́мид	Амид муравьиной кислоты
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{NH}_2$	83	Ацета́мид	Амид уксусной кислоты
$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$	132	Карба́мид	Полный амид угольной кислоты (мочевина)
	127	Бенза́мид	Амид бензойной кислоты

Таблица 30

## Классификация аминокислот

Параметр классификации	Виды аминокислот
1. по радикалу	а) предельные.      б) непредельные. в) ароматические,      г) гетероциклические
2. по числу карбоксильных групп	а) монокарбоновые,      б) дикарбоновые, в) поликарбоновые
3. по числу аминогрупп	а) моноамино,      б) диамино, в) полиамино
4. по положению аминогруппы относительно карбоксила	а) $\alpha$ ,      б) $\beta$ ,      в) $\gamma$ и т. д.
5. по наличию других функциональных групп	а) оксикислоты (-ОН), б) тиоокислоты (-SH)
6. по происхождению (выделению)	а) биогенные,      б) небιοгенные,
7. биогенные по биологической ценности	а) заменимые,      б) незаменимые,

Таблица 31

## Аминокислоты, выделенные из природных белков

Формулы	Название	Сокращ.
1. $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Глицин (гликокол) (заменяем)	Gly
2. $\text{HOOC}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Аланин (зам.)	Ala
3. $\text{HOOC}-\underset{\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Валин (нез.)	Val
4. $\text{HOOC}-\underset{\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Лейцин (нез.)	Ley
5. $\text{HOOC}-\underset{\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Изолейцин (нез.)	Ile
6. $\text{HOOC}-\underset{\text{CH}_2-\text{OH}}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Серин (зам.)	Ser
7. $\text{HOOC}-\underset{\text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Треонин (нез.)	Thr
8. $\text{HOOC}-\underset{\text{CH}_2-\text{SH}}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Цистеин (зам.)	Cys
9. $\text{HOOC}-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Метионин (нез.)	Met
10. $\text{HOOC}-\underset{\text{CH}_2-\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Аспарагиновая кислота (зам.)	Asp
11. $\text{HOOC}-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Глутаминовая кислота (зам.)	Glu
12. $\text{HOOC}-\underset{\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Аспарагин (зам.)	Asn
13. $\text{HOOC}-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Глутамин (зам.)	Gln
14. $\text{HOOC}-\underset{(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Лизин (нез.)	Lys
15. $\text{HOOC}-\underset{(\text{CH}_2)_3-\text{N}-\underset{\text{NH}}{\text{C}}-\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Аргинин (усл. нез.)	Arg
16. $\text{HOOC}-\underset{\text{CH}_2-\text{NH}-\text{NH}}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Гистидин (усл. нез.)	Gys
17. $\text{HOOC}-\underset{\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Фенилаланин (нез.)	Phe
18. $\text{HOOC}-\underset{\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Тирозин (зам.)	Tyr
19. $\text{HOOC}-\underset{\text{CH}_2-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	Триптофан (нез.)	Try
20. $\text{HOOC}-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{NH}$	Пролин (зам.)	Pro

## СВОЙСТВА АМИНОКИСЛОТ

По аминогруппеПо карбоксильной группе

1. диссоциация с отрывом $\text{OH}^-$	2. взаимодействие с щелочью (соли)
2. взаимодействие с кислотой (соли)	3. со спиртами (образуются сложные эфиры)
3. с $\text{HNO}_3$ (образуется оксикислота)	
1. диссоциация с отрывом $\text{H}^+$	
4. образование пептидной связи с выделением воды из двух молекул аминокислот	

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	3
Углеводороды .....	5
Алканы (предельные углеводороды, парафины) .....	6
Непредельные углеводороды .....	10
Алкены (этиленовые углеводороды) .....	10
Алкадиены (диеновые углеводороды) .....	12
Алкины (ацетиленовые углеводороды) .....	14
Ароматические углеводороды (арены) .....	16
Алициклические углеводороды .....	20
Применение ациклических (алифатических), алициклических и ароматических углеводородов в сельском хозяйстве и медицине .....	20
Спирты .....	26
Фенолы .....	30
Альдегиды и кетоны (карбонильные соединения, оксосоединения) .....	34
Карбоновые кислоты .....	39
Оксикислоты и оксокислоты .....	47
Углеводы (сахара) .....	54
Амины .....	64
Аминокислоты и белки .....	67
Амиды .....	70
Гетероциклические соединения .....	74
Ядохимикаты и окружающая среда .....	79
Химическая экология .....	81
Приложения .....	132



*Михаил Иванович КЛОПОВ,  
Ольга Витальевна ПЕРШИНА*

## **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

УЧЕБНИК

Зав. редакцией  
медицинской литературы *В. Л. Михалева*  
Выпускающие *Т. С. Симонова, О. В. Шилкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.  
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

### **ГДЕ КУПИТЬ**

#### **ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:**

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться  
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

**по России и зарубежью**  
«ЛАНЬ-ТРЕЙД», 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.  
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93  
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

**www.lanbook.com**  
пункт меню «Где купить»  
раздел «Прайс-листы, каталоги»

**в Москве и в Московской области**  
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6  
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

**в Краснодаре и в Краснодарском крае**  
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1  
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

#### **ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:**

*интернет-магазин*  
**Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>**  
*магазин электронных книг*  
**Global F5: <http://globalf5.com/>**

Подписано в печать 03.02.21.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 9,25. Тираж 30 экз.

Заказ № 158-21.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские Технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.