

ПОЛИМЕРЫ

(1833 Й.Я.Берцелиус)

Биополимеры:

(белки,
нуклеиновые кислоты,
природные каучуки)

Синтетические:

(полиэтилены, смолы,
клеи, лаки, краски,
резины, пластмассы,
химические волокна,
тефлоны и др.)

Линейные

По форме:
Разветвленные

Сетчатые

t°

Текущее, вязкотекучее

Высокоэластичное,
размягчаются, но не плавятся

Температура стеклования

Стеклообразное состояние,
аморфны, упруги

Карбины – одномерные кристаллы углерода

полиацетиленовые: $-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv$

поликумуленовые: $=C=C=C=C=C=$

полупроводники

Технология синтеза:

- **высокий вакуум;**
- **низкая интенсивность потока атомов C;**
- **низкая энергия C;**

- **небольшая скорость осаждения;**
- **цепи растут перпендикулярно подложке.**

При большой длине – круг с «хвостом»

При высокой температуре без воздуха – в графит

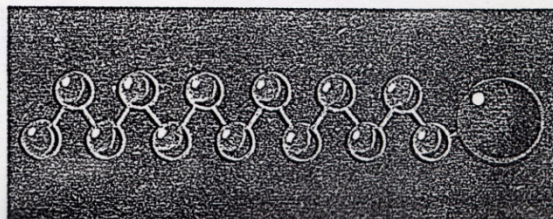
Применение:

- **термостойкие материалы;**
- **светочувствительные материалы;**
- **сверхпрочные волокна;**
- **полупроводниковые материалы.**

CH_4		карбины полиацетиленовые цепи: $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\dots;$ поликумуленовые нити: $=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\dots;$
C_2H_6		
C_3H_8		
C_4H_{10}	 	
C_5H_{12}		

Мыла

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



АЛКАНЫ



Число изомеров молекул алканов

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

**Синтетические моющие средства – цепи алканов с
числом атомов углерода от 13 до 18**

Этилен: C_2H_4

Полиэтилен: $----CH_2----CH_2----CH_2----$

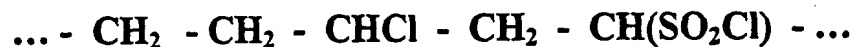
Технология:

- 1. При комнатной температуре в присутствии катализатора $Al_3 R_3 Ti Cl_4$**
- 2. Прозрачный аморфный полиэтилен с боковыми «распорками» и температурой стеклования $90^{\circ}C$:
высокая температура + высокое давление**
- 3. Неэластичный (кристаллический) материал, боковых ответвлений нет, цепи расположены плотнее,
температура стеклования (плавления) $130^{\circ}C$,
более высокая прочность при растяжении,
более высокая теплостойкость:
высокая температура + низкое давление**

Полиэтилен.



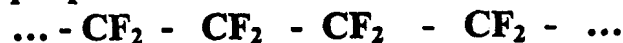
Полиэтилен хлорсульфированный (каучукоподобный продукт):



Полиэтилентерефталат (основа современных синтетических тканей - лавсана и др.):



Политетрафторэтилен:

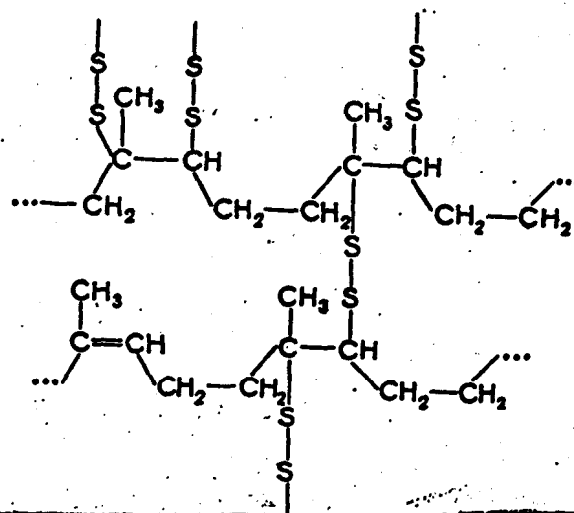


Тефлоны:



Каучуки (сшитые полимеры):

Сшивание дисульфидными мостиками
макромолекулярных цепей при серной
вулканизации каучука

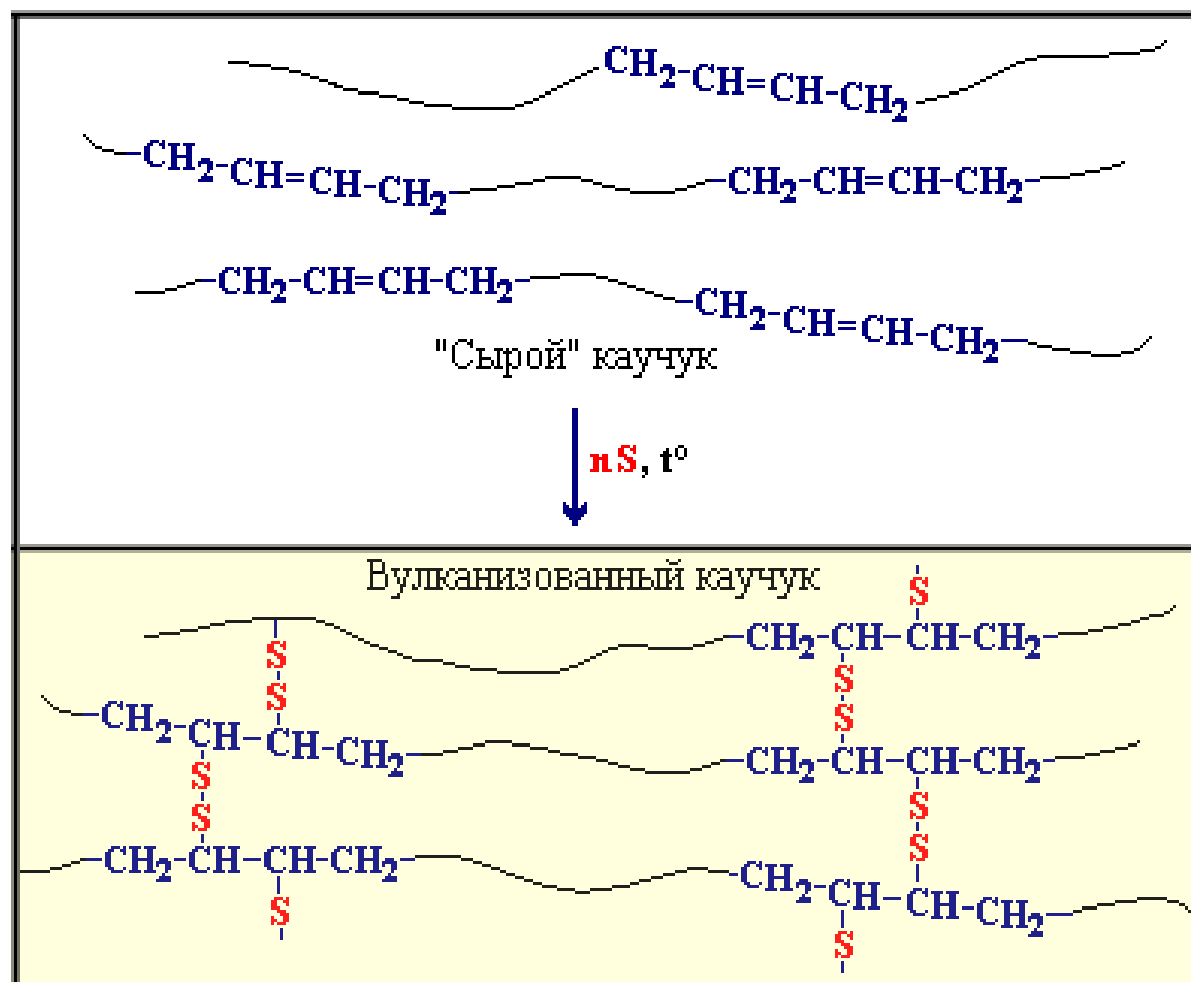


Полиэфиры (смолы)



где R – органический радикал.

Вулканизация (Гудьир)



Компания СИБУР объявляет о проведении

III-го Международного конкурса идей **IQ-SChem**

6 НОМИНАЦИЙ
в различных областях



6 МИЛЛИОНОВ
рублей призового фонда

решения в области
производства и применения
полиэтилена высокого
давления и полипропилена

решения в области
производства
и применения пластиков

решения в области
производства и применения
синтетических каучуков

решения в области
газопереработки
и газофракционирования

решения в области
производства мономеров

решения в области
экологических проблем,
связанных с производством
и утилизацией
нефтехимических продуктов

I место – 500 000

II место – 300 000

III место – 200 000

Принимать заявки до 20 ноября 2012

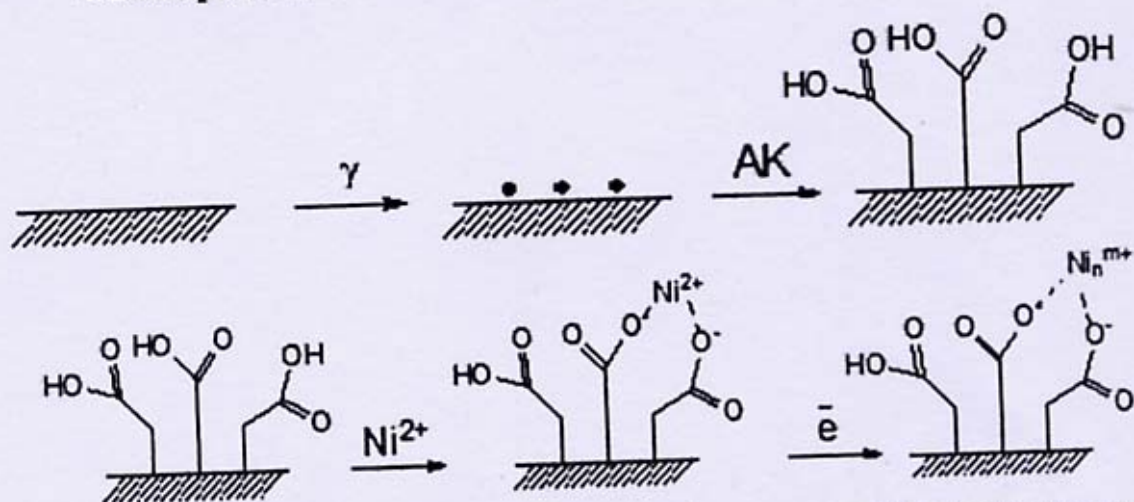
Узнать подробнее о конкурсе
и скачать заявку на участие Вы можете
на сайте компании www.sibur.ru

По всем вопросам конкурса можно обращаться к Елене Сергиенко (495) 777-55 00
sergienkoelena@sibur.ru

Синтез композиционного материала на основе лавсана

Для получения металлполимерного композиционного материала проводили последовательное модифицирование лавсанового волокна. Первый этап (прививка акриловой кислоты) приводил к получению материала, способного к сорбции ионов металлов путем ионного обмена. Второй этап - сорбция ионов металлов. Третий этап облучение в восстановительных условиях, что приводит к образованию металлической поверхности.

Схема радиационного модифицирования лавсанового волокна



Согласно данным полученным сканирующей электронной микроскопии образцы, модифицированные акриловой кислотой, представляют собой волокна, покрытые полимерной пленкой рис.2.

В результате сорбции ионов палладия и их радиационно-химического восстановления был получен материал, содержащий наночастицы палладия, внешний вид которого до и после модифицирования представлен на рис.2, б и в.

Взяв самое легкое в мире вещество, ученые в 2002 году синтезировали на его основе невероятно крепкий, но практически невесомый материал.

Речь идет об аэрогелях, впервые разработанных в 1930 году и активно используемых с начала 60-х в качестве среды для хранения ракетного топлива.

Первые аэрогели состояли из кварца, легко поглощали влагу, хотя при этом оставались хрупкими, что ограничивало их применение. Пытаясь улучшить их качество, ученые объединили нити крошечных частиц кварца (стекла) с полиуретаном (пластмассой). Однако полученное вещество оставалось все еще очень хрупким. Тогда химическим путем соединили нити частиц стекла наноразмера с полиизоцианатом (одним из составляющих полиуретана). На этот раз материал получился легким, как аэрогель, но в сто раз прочнее и нечувствительным к влаге.

Это позволит изготовить легкие бронежилеты, строить прочные дома, самолеты, космические корабли, военную технику.

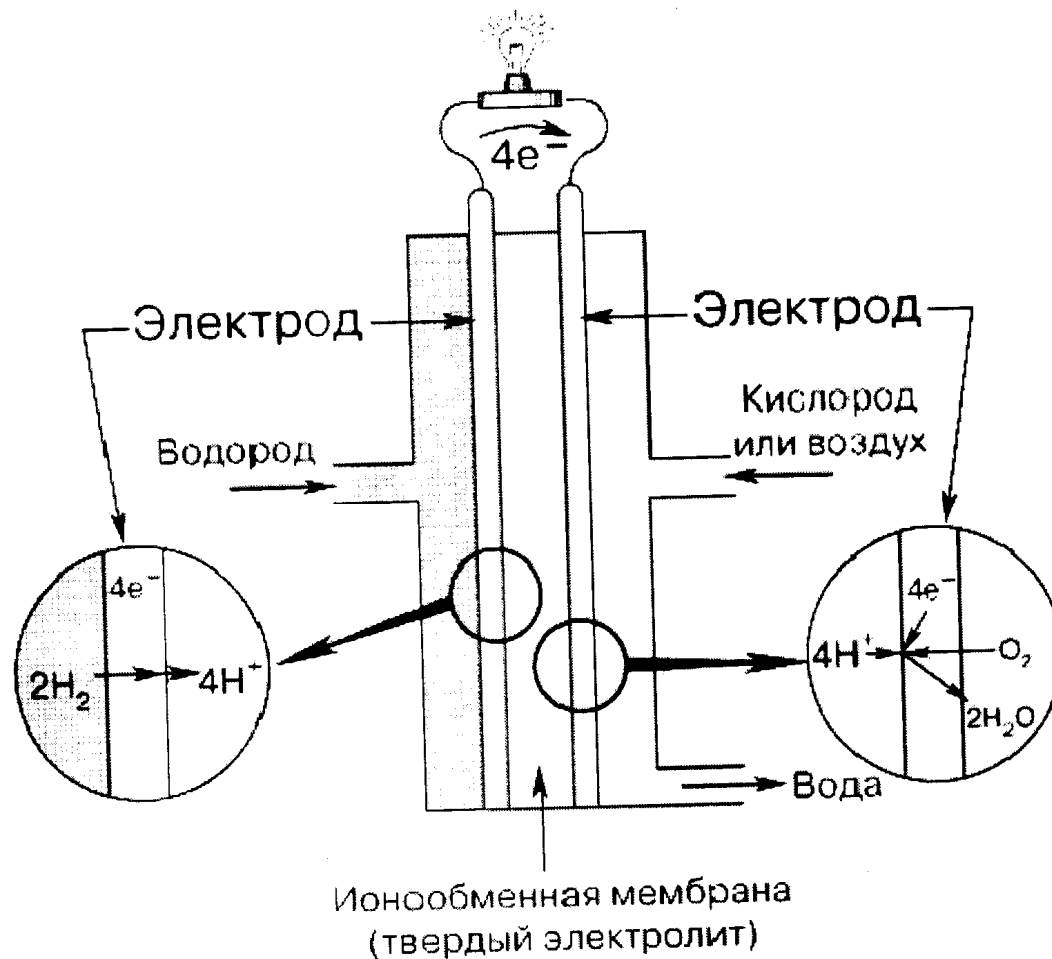
Аэрогели известны своей плохой теплопроводностью, они – прекрасный изолятор. В ближайшем будущем новые аэрогелевые композиты планируется использовать для изоляции окон, в холодильниках и термостатах.

**Получение полимерной
противотурбулентной добавки для
трубопроводного транспорта нефти.**

**Для этого требовался полимер с
необходимыми реологическими
свойствами. Важно было подобрать условия
синтеза: температуру, катализатор, время
реакции.**

**Ключевым оказалось время реакции – оно
должно быть достаточным, чтобы
превратить все исходные вещества-
мономеры в полимеры.**

Использования полимеров в создании топливных элементов



**ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ С ИОНООБМЕННОЙ
МЕМБРАНОЙ** работает на водороде и кислороде,
вместо жидкого электролита используется полимерная
мембрана.

**Как и кто управляет в море
поведением косяка рыб?**

**Как и кто управляет в небе
поведением большой стаи
птиц?**

Квантовая химия запаха

**Средний человек различает
6000 запахов.**

**Собаки - 2 млн.
Считается, что у них самый
острый нюх.
Но это не совсем так.**

**Акула способна «учуять»
каплю крови за 4 км.**

Открыто семейство генов, генерирующих белки, которые улавливают запахи. Запахи действуют как феромоны, стимулируя определенные химические реакции или физиологические воздействия на рецепторы.

Феромоны – химические вещества, вырабатываемые железами (или специальными клетками) животных; выделяясь во внешнюю среду одними особями, феромоны оказывают влияние на поведение, а иногда на рост и развитие особей того же вида. К феромонам относятся половые аттрактанты, вещества тревоги, сбора и др. Особенно важную роль феромоны играют в жизни насекомых. У общественных насекомых регулируют состав колонии и специфическую деятельность ее членов. Феромоны и их химические аналоги применяются в борьбе с насекомыми-вредителями.

Одорант (от лат. odor – запах) – вещество, добавляемое в газ или воздух для придания ему характерного запаха. Одоризация бытового газа способствует установлению его утечек.

Даже незначительное изменение в структуре одоранта может изменять восприятие аромата, например, от запаха цитруса до запаха пота.

**Многие ощущают безотчетный
страх при приближении к болоту.
Дело в том, что болотом пахнет адреналин
– гормон страха.**

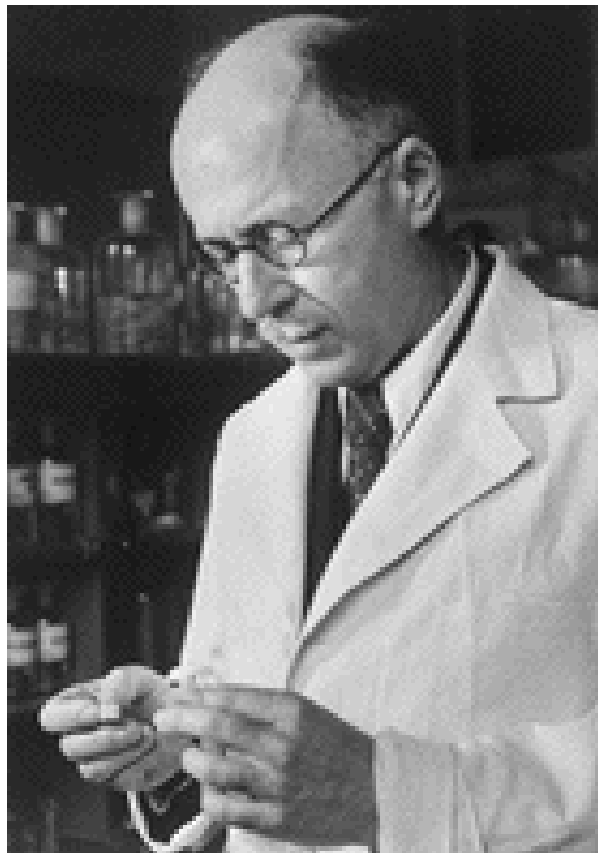
**В 1985 году канадские ученые Бичамп и
Ямазаки (канадец), подглядывая за
мышками, обнаружили, что они,
оказывается, тоже выбирают по запаху
будущих партнеров для размножения.**

Бичамп и Ямазаки обнаружили, что выбранные мышами партнеры отличаются не просто по запаху, а по так называемому главному комплексу гистосовместимости (HLA), по которому, например, люди определяют, подходит ли донорская почка реципиенту или нет. Просто по запаху, мыши могут определить, будет ли будущее потомство здоровым (то есть партнер максимально отличается от них по генетическому набору) или же нет, и с таким партнером просто не стоит связываться.

Ученые пошли еще дальше – они даже определили, КАКОЙ КОНКРЕТНО ген напрямую указывает на то, что мышке подходит тот или иной партнер.

Называется этот ген H2.

Если девушка или парень с ходу Вас отвергают, то, возможно, Вы просто являетесь дальними родственниками, но пока об этом еще ничего не знаете.



РУЖИЧКА (Ruzicka), Леопольд Стефан

13 сентября 1887 г. – 26 сентября 1976 г.

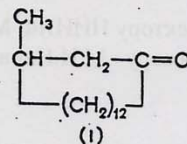
Нобелевская премия по химии, 1939 г.

(совместно с Адольфом Бутенандтом)

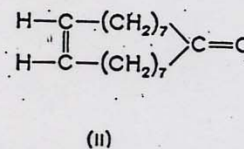
«За работы по полиметиленам и высшим терпенам».

Химическая природа запаха

мускон

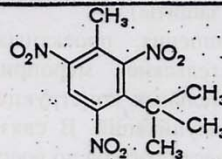


цибетон

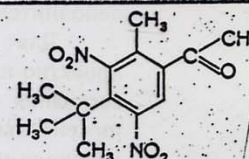


- 5 атомов углерода – запах горького миндаля;
 6 – перечной мяты;
 6-9 - переход к запаху камфары;
 9-13 - переход к кедровому запаху;
 14 – мускусный запах, но все же смешанный;
 15 – чисто мускусный;
 16 – переход к запаху цибета;
 17 – чисто цибетный;
 18-19 - исчезновение запаха.

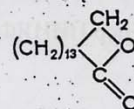
Мускусный запах:



баур-мускус

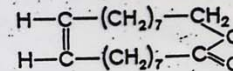


мускус-кетон



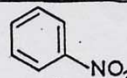
Лактон кислоты

15-гидроксипентадекановой

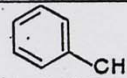


Амбретолит

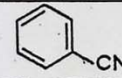
Запах горького миндаля:



нитробензол
(токсичен)

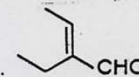
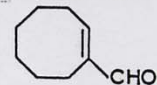
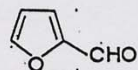


бензальдегид
(токсичен)

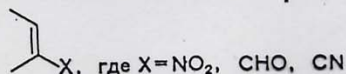


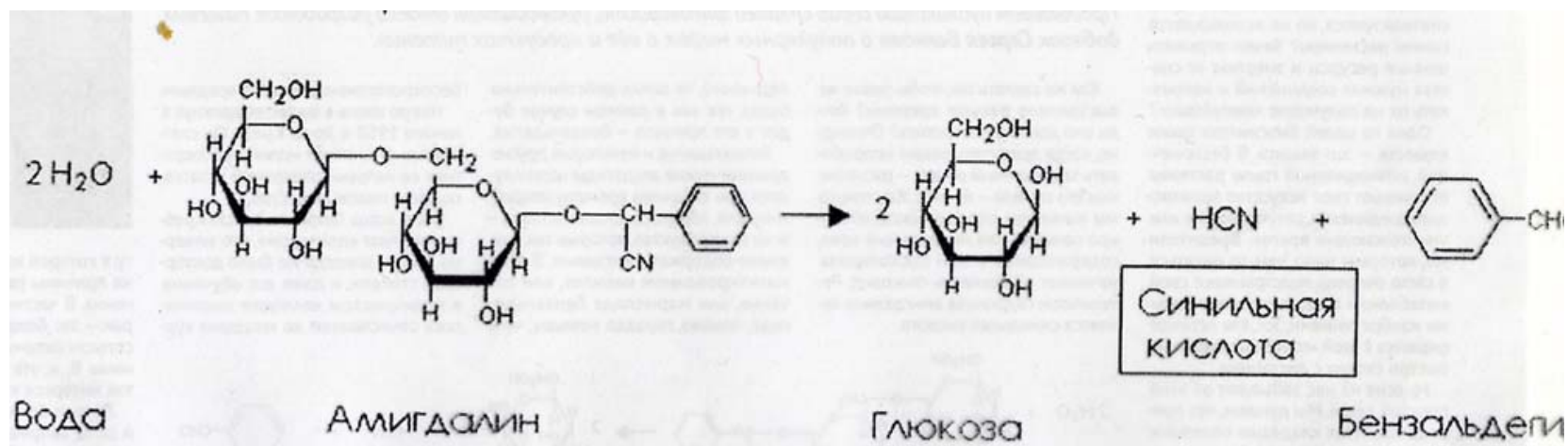
бензонитрил
(безвреден)

Повторяющийся элемент структуры:

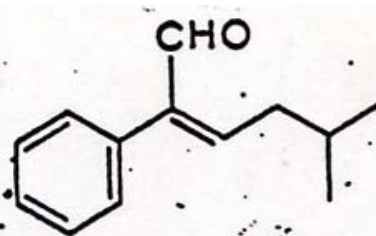


Профили, ответственные за запах горького миндаля:

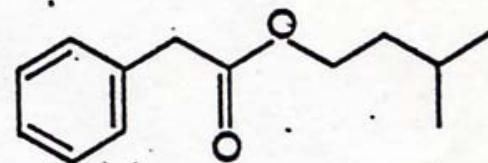




Запах какао:

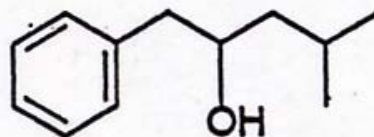


5-метил-2-фенил-2-гексенал



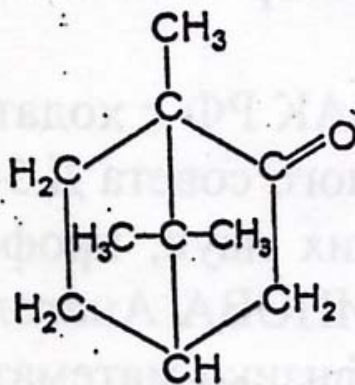
изоамилфенилацетат

элемент сходства структуры:

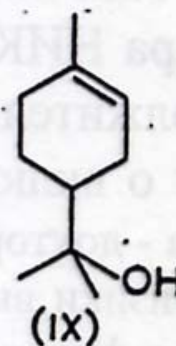
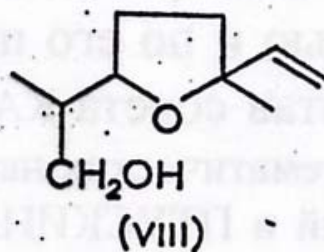


4-метил-1-фенил-2-пентанол

Запах камфары:



Запах цветов сирени.



ХИМИЯ ЗАПАХА

Осмофоры. Важнейшие свойства обладающих запахом соединений: летучесть; незначительная растворимость в воде; наличие определенных функциональных групп.

Взаимосвязь запаха со строением молекул. Классификация соединений, обладающих различными запахами.

Альдегиды, кетоны и запах многих природных материалов.

Акролеин (аромат жаркого, карамели). **Бензальдегид** (запах горького миндаля, аромат вишен). **Фенилэтаналь** (аромат гиацинта). **Коричный альдегид** (запах корицы). **Гептанон-2** (аромат гвоздики, плодов и молочных продуктов). **Бутандион** (аромат сыров). **Пара-гидроксифенилбутанон-2** (запах спелых ягод малины). **Ионон** (основное душистое вещество масла фиалки). **Ванилин** (действующее начало ванильного масла).

Сернистые соединения. **Дисульфиды** - диаллилсульфид, аллилпропилдисульфид (запах чеснока).

Сложные эфиры. **Изоамилацетат** (образуется в яблоках при их созревании, запах груши). **Бензилацетат** (запах жасминового масла).

Пряности и химические соединения, отвечающие за их аромат.

Цветочные запахи и эфирные масла. Важнейшие компоненты эфирных масел.

Терпены. **Мирцен** - алифатический терпен эфирного масла хмеля; **герианиол** - алифатический терпеноид гераниевого масла; **линалоол** - активный компонент жасминового масла; **лимонен** - моноциклический терпен лимонного масла и скипидара; **L-карвон** - основной компонент масла мяты перечной, **D-карвон** имеет запах тмина; **α -пинен** - бициклический терпен, основа скипидара; **α -терпинеол** - компонент хвойного масла и обуславливает аромат можжевельника; **камфора** - бициклический терпеноид, древесины стволов, ветвей и корней камфорного дерева.

Производные пиридина. **2-Ацетилпиридин** (аромат поп корна); **пирозин** (запах плодов арахиса), **производные пиразина** (аромат хрустящей хлебной корочки, рома, виски, шоколада и некоторых сырых растительных продуктов).

Феромоны (химическая сигнализация животного мира) или привлекающие вещества (аттрактанты).

Ненасыщенные спирты и эфиры (бонбикол); алифатические кислоты (телергон); терпеноподобные соединения (феромон дендролizin).

Изопрен (один из основных компонентов в испарениях человека). **Циветон** (соответствует рецептору мускусного запаха). **3-Метилбутантиол-1** (тиолы или меркаптаны).

Натуральные ароматизаторы. Источники получения ароматических веществ, применяемых в пищевой промышленности.

**Основная химическая модель,
применявшаяся для объяснения природы запахов,
соответствовала принципу «ключ-замок» и
говорила о том, что молекулы различной формы
подходят под рецепторы строго определенной
формы.**

1938 год. Дайсон: Запах обусловлен резонансом, обязанным колебанию молекул.

Следствие: разные спектры – разные запахи, значит, разные изотопы пахнут по-разному.

Противоречие:

есть молекулы с одинаковыми ИК спектрами, но с разными запахами; есть молекулы с одинаковыми запахами, но ИК спектры у них разные.

.... Лайнус Полинг, Джон Эймур, ...

1939 год. Нобелевская премия Ружечке Леопольду Стефану и Адольфу Бутенандту

1949 год. Монкриф. Предложил концепцию «ключ-замок».

1996 Люк Турин(Luca Turin): электроны обонятельных рецепторов могут туннелировать под действием частоты собственных колебаний молекулы – источника запаха.

2004 год. Нобелевская премия Линде Бак и Ричарду Экселу

2007 Phys. Rev. Lett. 98, 038101: Физики из Лондона Дженнифер Брукс (Jennifer Brookes), Филио Хартусиу (Filio Hartoutsiou), Эндрю Хорсфилд (Andrew Horsfield) и Маршалл Стоунхэм (Marshall Stoneham)

рассмотрели физическую возможность реализации механизма передачи запаха, предложенного в 1996 году Лукой Турин (Luca Turin): квантово-химическую гипотезу происхождения запаха

2010 год. «Нотная грамота»

**В 2004 году Нобелевская премия в области физиологии и медицины
была присуждена**

Линде Бак и Ричарду Экселу

**«За исследования обонятельных рецепторов и организации системы
органов обоняния» -**

за раскрытие механизма восприятия и интерпретации запахов.



**Профессор Сиэтлского университета им.
Дж.Вашингтона Линда Бак**

Запахи воспринимают специальные молекулы, рецепторы, находящиеся на поверхности обонятельных нервных окончаний. Один белок способен воспринимать только один вид молекул одоранта.

Таких белков у нас с вами всего около 1000, и их разнообразие определяется только генетически.

Как млекопитающие обнаруживают огромное количество запахов и как мозг преобразует их свойства в восприятие?

Чтобы исследовать эти вопросы, Линда Бак использовала комбинацию молекулярных и генетических инструментов.

Сначала был определен ряд рецепторов на молекулярном уровне, а затем исследовалась связь рецепторов с МОЗГОМ.

Отдельные нейроны млекопитающих обрабатывались набором одорантов, и с помощью метода, позволяющего определять расположение ионов кальция, исследователи могли видеть, какие нервные клетки стимулируются в ответ на конкретный одорант.

Когда молекула одоранта связывается со своим рецептором, нервные клетки реагируют на это открытием кальциевых каналов, при этом поток ионов кальция направлен внутрь клетки. Затем этот поток преобразуется в электрический ток, передаваемый по аксону как нервный сигнал.

Разработанный метод позволяет количественно измерять поток ионов кальция. С его помощью показано, что обонятельная система использует комбинаторную схему кодирования запахов.

Тем самым результаты исследований объяснили, как может 1000 рецепторов различать десятки тысяч разнообразных ароматов.

Линда Бак и ее коллеги показали также, что даже небольшие изменения в химической структуре одоранта приводят к активизации различных комбинаций рецепторов. Именно поэтому запах октанола навевает мысли о цитрусовых ароматах, а запах сходного соединения, октановой кислоты, скорее напоминает запах пота.

Было также обнаружено, что бóльшие количества вещества оказывает влияние на бóльший набор рецепторов. Это объясняет вариации восприятия одного и того же вещества, если его концентрации существенно различаются, например, индол при высокой концентрации пахнет гнилью, в то время как его легкое дуновение ощущается как аромат цветов.

При помощи меченых ионов кальция, Линде Бак удалось проследить всю цепочку нервных импульсов, возникающих в мозгу, начиная от обонятельных луковиц.

Выяснилось, что нервный импульс от обонятельной луковицы может отправиться в любой отдел головного мозга. А это значит, что только самые примитивные реакции на запахи обусловлены генетическими механизмами.

Главенствуют же те реакции, которые закрепились в результате личного опыта. Иными словами, запахи «включают» нейронные цепочки, образовавшиеся в результате уже сформировавшихся ассоциаций.

Если когда-то раньше запах сирени вы навсегда увязали со значимыми для вас событиями, то именно память об этих событиях этот запах и разбудит. И соответственно, заново включит все эмоции, испытанные вами тогда (а уж эмоции могут оказаться и приятными, и не очень).

Что же получается в «сухом остатке»?

Да то, что мы с вами воспринимаем абсолютно разные запахи, даже когда нюхаем одни и те же духи. Что запах может быть или очень приятным, или очень неприятным, хотя и в том и в другом случае мы воспринимаем одно и то же вещество – правда, когда запах приятен, его концентрация ничтожно мала, а когда неприятен, он просто «шибает в нос».

Ну и наконец, чтобы предсказать реакцию на тот или иной запах даже у очень близкого вам человека невозможно – вы все равно не знаете всех его воспоминаний.



Could Humans Recognize Odor by Phonon Assisted Tunneling?

Jennifer C. Brookes,^{*} Filio Hartoutsiou,[†] A. P. Horsfield,[‡] and A. M. Stoneham[§]

Department of Physics and Astronomy, University College London, Gower Street, London WC1E 6BT, United Kingdom

(Received 10 July 2006; published 16 January 2007)

Our sense of smell relies on sensitive, selective atomic-scale processes that occur when a scent molecule meets specific receptors in the nose. The physical mechanisms of detection are unclear: odorant shape and size are important, but experiment shows them insufficient. One novel proposal suggests receptors are actuated by inelastic electron tunneling from a donor to an acceptor mediated by the odorant, and provides critical discrimination. We test the physical viability of this mechanism using a simple but general model. With parameter values appropriate for biomolecular systems, we find the proposal consistent both with the underlying physics and with observed features of smell. This mechanism suggests a distinct paradigm for selective molecular interactions at receptors (the swipe card model): recognition and actuation involve size and shape, but also exploit other processes.

1938 год. Дайсон: Запах обусловлен резонансом, обязанным колебанию молекул.

Следствие: разные спектры – разные запахи, значит, разные изотопы пахнут по-разному.

Противоречие:

есть молекулы с одинаковыми ИК спектрами, но с разными запахами; есть молекулы с одинаковыми запахами, но ИК спектры у них разные.

.... Лайнус Полинг, Джон Эймур, ...

1939 год. Нобелевская премия Ружечке Леопольду Стефану и Адольфу Бутенандту

1949 год. Монкриф. Предложил концепцию «ключ-замок».

1996 Люк Турин(Luca Turin): электроны обонятельных рецепторов могут туннелировать под действием частоты собственных колебаний молекулы – источника запаха.

2004 год. Нобелевская премия Линде Бак и Ричарду Экселу

2007 Phys. Rev. Lett. 98, 038101: Физики из Лондона Дженнифер Брукс (Jennifer Brookes), Филио Хартусиу (Filio Hartoutsiou), Эндрю Хорсфилд (Andrew Horsfield) и Маршалл Стоунхэм (Marshall Stoneham)

рассмотрели физическую возможность реализации механизма передачи запаха, предложенного в 1996 году Лукой Турин (Luca Turin): квантово-химическую гипотезу происхождения запаха

2010 год. «Нотная грамота»

Физики из Лондона Дженнифер Брукс (Jennifer Brookes), Филио Хартусиу (Filio Hartoutsiou), Эндрю Хорсфилд (Andrew Horsfield) и Маршалл Стоунхэм (Marshall Stoneham) рассмотрели физическую возможность реализации механизма передачи запаха, предложенного в 1996 году Лукой Турином (Luca Turin).

Суть предложенной гипотезы заключается в том, что электроны обонятельных рецепторов могут туннелировать под действием частоты собственных колебаний молекулы – источника запаха.

Исследования английских ученых показали, что общая канва предложенной десятилетие назад модели не противоречит ни физическим законам, ни тому, что мы знаем о природе запаха.

Квантово-механическое туннелирование происходит при преодолении частицей энергетического барьера большего, чем частица в состоянии преодолеть в соответствии с принципами классической физики.

Если фононы (кванты упругих колебаний) «пахнущих» молекул промотируют туннельный переход электронов обонятельных рецепторов с уровня на уровень, нервные окончания посылают сигналы на кору головного мозга.

Различная частота колебаний одорантов улавливается различными рецепторами, благодаря этому различные молекулы – переносчики запаха пахнут по разному.

Новая гипотеза, предложенная лондонскими физиками, описывается ими как модель «кредитной карты». Как и магнитная карта, молекула одоранта распознается рецепторами, которые считывают ее колебательный спектр, попутно определяя ее форму.

Как показывают расчеты группы из Лондона, представления о немеханическом активировании оказываются возможными с точки зрения физики: рассчитанная скорость переноса заряда согласуется с наблюдаемой временной шкалой. Неупругий сигнал электрона может быть расшифрован, именно он представляет собой пропущенное звено между колебательным спектром молекулы и её запахом.

Несмотря на то, что ученым еще предстоит дальнейшее исследование детальных свойств обонятельных рецепторов, модель обоняния «кредитной карты» может представлять собой новую парадигму изучения селективности человеческого обоняния.

Источник: Phys. Rev. Lett., 2007, 98, 038101