



Пиво и мыло

В этой главе мы рассмотрим несколько типов молекул, чтобы увидеть, как различия в их природе влияют на химические процессы. Прежде всего, мы займемся спиртами. Спирт — это органическая молекула, которая содержит химическую группу определенного типа. Молекула спирта может быть относительно маленькой, как, например, у этилового спирта, который химики обычно называют этанолом. Этанол — это спирт, содержащийся в пиве, вине и водке. Однако крупные и важные биологические молекулы, например холестерин, также являются спиртами. Такими крупными молекулами мы займемся в главе 16. А сейчас разберемся, почему этанол растворяется в воде, как он превращается в уксус и какие химические реакции в вашем теле делают метанол (древесный спирт) ядовитым, в то время как этанол безопасен, по крайней мере в умеренных количествах. Опираясь на механизм, который позволяет некоторым молекулам растворяться в воде, мы рассмотрим строение молекул мыла и масла, чтобы понять, почему для того, чтобы удалить загрязнения с посуды и смыть их в канализацию, нужно мыло.

Спирты

Этанол — это этан (см. рис. 14.10), в котором один из атомов водорода заменен ОН-группой, называемой также гидроксильной

группой. Химическая формула этанола $\text{H}_3\text{CH}_2\text{COH}$. На рис. 15.1 изображены диаграмма и шаростержневая модель этанола. В этаноле, как и в этане, атомы углерода используют четыре гибридные sp^3 -орбитали для образования тетраэдрической конфигурации связей. Кислород также использует четыре sp^3 -гибридизированные орбитали. Одна из них служит для того, чтобы соединиться с атомом углерода, еще одна используется для связи с водородом, а остальные две содержат неподеленные электронные пары. Эти неподеленные пары не показаны на схеме и в шаростержневой модели на рис. 15.1. (На рис. 14.2 изображены неподеленные пары кислорода в молекуле воды.)

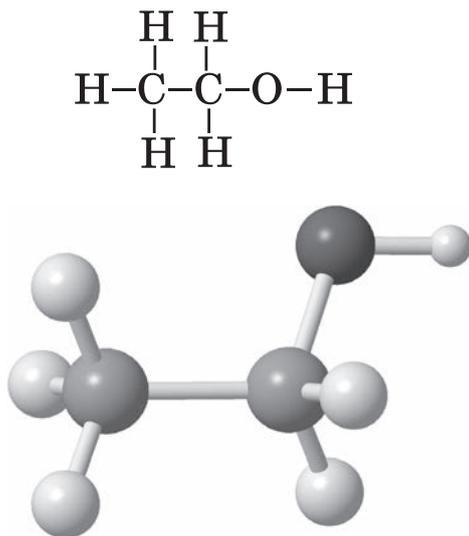


Рис. 15.1. *Схема молекулы этанола (этилового спирта), демонстрирующая, как в этой молекуле соединены атомы (вверху), и ее шаростержневая модель (внизу). Атомы водорода показаны светло-серым тоном, углерод — серым, а кислород — черным*

Обратите внимание, что в шаростержневой модели этанола атом водорода, соединенный с кислородом, заметно меньше атомов водорода, соединенных с атомами углерода. Обратившись к Периодической таблице (см. главу 11), мы узнаем, что кислород в действительности стремится захватить электроны, чтобы получить замкнутую, как у неона, конфигурацию оболочки. Однако

совместное использование электронов в химической связи кислорода и углерода не вполне равноправное. Кислород очень сильно притягивает электроны и перетаскивает к себе часть электронной плотности от водорода. Дополнительная электронная плотность придает кислороду частичный отрицательный заряд, а водород из-за потери электронной плотности приобретает частичный положительный заряд. Эта потеря электронной плотности приводит к уменьшению размера электронного облака атома водорода, что и отражено на рисунке относительно малым размером сферы, соответствующей атому водорода, связанному с кислородом. Углерод и водород, образующие ковалентную связь, почти одинаково притягивают электроны. Поэтому они делят электроны почти поровну. Таким образом, в среднем электронная плотность у водорода, связанного с углеродом, больше, чем у водорода, связанного с кислородом. В общем случае спирт — это молекула, в которой есть атом углерода с присоединенной к нему ОН-группой, и кроме нее данный атом углерода связан только с водородом или другими атомами углерода.

При комнатной температуре этанол жидкий, а не газообразный

При комнатной температуре этан является газом, а этанол — жидкостью. Для сжижения этана его надо охладить до $-89\text{ }^{\circ}\text{C}$, а этанол надо нагреть до $78\text{ }^{\circ}\text{C}$, прежде чем он закипит и превратится из жидкости в газ. Этан и более крупные углеводороды, входящие в состав нефти, нерастворимы в воде, тогда как этанол и более крупные спирты в воде растворяются. Этан и этанол имеют почти одинаковые размеры и похожие формы. Так почему же этанол, в отличие от этана, растворяется в воде и находится в жидком состоянии при комнатной температуре?

Как уже было кратко отмечено, имеющаяся у этанола гидроксильная группа (ОН) приносит два небольших изменения. Атом кислорода несет частичный отрицательный заряд, а атом водорода — частичный положительный. Схематически это обозначается так: $\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ (греческая буква δ (дельта) используется здесь в значении «частичный»). За дельтой следует знак электрического

заряда атома. Величина электронной плотности, передаваемая от атома Н к атому О, очень мала — много меньше заряда одного электрона, который передается в такой соли, как NaCl, где ионы обозначаются Na^+ и Cl^- . Связь между кислородом и водородом в основном ковалентная, а не ионная, как в NaCl. Однако частичные заряды на атомах О и Н невероятно важны. Они возникают из-за особенностей молекулярных орбиталей, отвечающих за ковалентную связь кислорода и водорода. Эти частичные заряды приводят к тому, что этанол оказывается жидкостью. Если позволить себе легкое преувеличение, то можно сказать, что без того же рода частичных зарядов на атомах кислорода и водорода в молекулах воды жизнь не могла бы существовать.

Этанол является жидким, поскольку описанные небольшие изменения приводят к появлению своего рода химических взаимодействий между молекулами, которые называются водородными связями. Водородные связи намного — примерно в десять раз или более — уступают по силе настоящим ковалентным химическим связям. Чтобы точно описать образование водородных связей, необходима квантовая теория, однако получить представление на качественном уровне можно, рассматривая электростатическое взаимодействие между частичными зарядами. Водородная связь образуется, когда частично положительный атом водорода в одной молекуле притягивается к частично отрицательному атому кислорода в другой молекуле. За счет этого притяжения атом водорода одной молекулы этанола тяготеет к строго определенному положению относительно атома кислорода другой молекулы этанола. Это притяжение удерживает молекулы этанола вместе и делает вещество жидким при комнатной температуре. В этане такого относительно сильного межмолекулярного взаимодействия нет.

Тепло — это форма кинетической энергии. При повышении температуры беспорядочное движение молекул усиливается. В этане молекулы не испытывают сильного притяжения друг к другу. При комнатной температуре тепловые движения не позволяют молекулам этана соединяться, и поэтому этан является газом. Представьте себе, что вы, держа за руки другого человека, побежали с ним в противоположных направлениях. Если ваше рукопожатие слабое, оно разорвется, и вы разбежитесь, как

молекулы этана. Если же вы держитесь очень крепко, то останетесь вместе и станете двигаться, будто связаны друг с другом, как молекулы этанола.

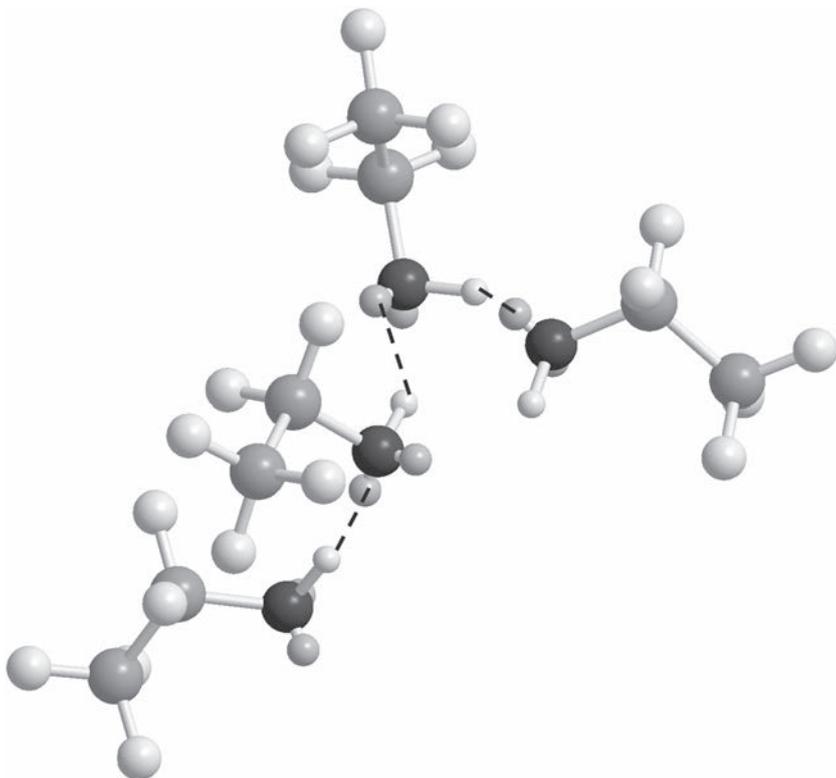


Рис. 15.2. *Четыре молекулы этанола связаны в цепочку. Атомы кислорода на этом рисунке изображены темно-серыми. Кислород, помимо связанных с ним атомов водорода и углерода, имеет две неподеленные пары. Штриховые линии показывают водородные связи, которые идут от атома Н гидроксильной группы одной молекулы этанола к неподеленным парам кислорода другой молекулы этанола*

На рис. 15.2 изображены четыре молекулы этанола, соединенные в цепочку водородными связями. Штриховые линии идут от водорода в ОН-группе одной молекулы этанола к неподеленной паре на атоме кислорода другой молекулы этанола. Неподеленная пара имеет высокую электронную плотность, так что частично

положительный атом Н притягивается к электронам неподеленной пары кислорода. Это продолжается от одной молекулы этанола к другой, и так образуется цепочка. Жидкий этанол состоит из цепочек молекул, которые соединяются водородными связями. Водородные связи делают этанол жидким при комнатной температуре, но они относительно слабые. Эти связи постоянно разрушаются и реорганизуются, но в среднем каждая молекула этанола имеет водородную связь (Н-связь) с одной или несколькими другими молекулами этанола. Однако если достаточно сильно нагреть этанол, тепловые движения начнут разрушать Н-связи, и молекулы будут разлетаться. Температура, при которой тепловой энергии достаточно для разделения молекул этанола, — это и есть точка кипения, равная 78 °С. При этой и более высокой температуре этанол становится газом.

Вода образует водородные связи

Вернемся к вопросу о том, почему водородные связи необходимы для жизни. Вода (H_2O) имеет очень маленькую молекулу. По молекулярной массе она сравнима с кислородом O_2 , азотом N_2 и метаном CH_4 , которые при комнатной температуре являются газами. Вода содержит один атом кислорода, связанный с двумя атомами водорода. Как и в случае с этанолом, кислород создает ковалентные связи с атомами водорода, но в ковалентной связи О–Н электроны делятся не идеально поровну. В молекуле воды кислород перетягивает часть электронной плотности от атомов Н. Демонстрирующая это схема молекулы воды выглядит так: $\text{H}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$. Частично положительные атомы водорода одной молекулы воды притягиваются к частично отрицательным атомам кислорода другой молекулы. Одна молекула воды может создать до четырех водородных связей.

Схематическая иллюстрация водородных связей воды представлена на рис. 15.3. Центральная молекула воды имеет четыре водородные связи с окружающими четырьмя молекулами. Две гидроксильные группы этой центральной молекулы воды связаны водородными связями с двумя атомами кислорода других молекул воды. При этом гидроксильные группы двух других молекул воды образуют водородные связи с атомом кислорода центральной

молекулы. В отличие от модели молекулы, представленной на рис. 15.3, водородные связи не ограничиваются этими пятью молекулами. Каждая из четырех внешних молекул сама создает около четырех связей с другими молекулами воды. В результате получается сеть водородных связей.

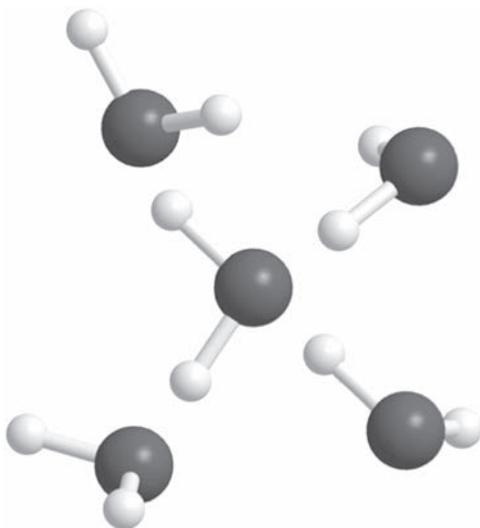


Рис. 15.3. Центральная молекула воды связана водородными связями с четырьмя окружающими молекулами воды. Атомы водорода из двух гидроксильных групп центральной молекулы воды связаны с двумя атомами кислорода других молекул, а атом кислорода центральной молекулы воды притягивает две гидроксильные связи двух других молекул воды

Тепла при комнатной температуре довольно много, так что водородные связи между одними молекулами воды постоянно разрушаются и вместо них образуются водородные связи с другими молекулами воды. Поэтому сеть водородных связей не является статичной. Она постоянно трансформируется и реорганизуется. Характерный временной масштаб этой реорганизации водородных связей был измерен при помощи сверхскоростной инфракрасной спектроскопии и составляет примерно 3 пс (1 пс = 10^{-12} с).*

* Эта быстрая реорганизация сети водородных связей лишает смысла всякий разговор о памяти воды, на которую часто ссылаются гомеопаты и околomedические шарлатаны. — *Примеч. пер.*

Жизнь основана на химических реакциях, которые протекают в воде. Космический аппарат, отправленный недавно на Марс, ищет не столько непосредственные свидетельства существования в прошлом жизни, сколько признаки существования в прошлом жидкой воды. Жидкая вода имеет настолько фундаментальное значение для существования жизни, что ее присутствие является необходимым и, возможно, достаточным для этого условием. Удивительные свойства воды, которые чрезвычайно важны для протекания биохимических реакций, являются следствием строения этой сети водородных связей и ее способности к реорганизации. Свойства воды позволяют протекать огромному числу химических процессов, необходимых для жизни. Например, именно в воде происходит фолдинг белков.*

Белки — это очень большие и чрезвычайно сложные молекулы, ответственные за большинство химических процессов в наших телах. Когда белки химически производятся другими белками, то первоначально они не обладают правильной конфигурацией для выполнения своих функций. Они находятся в развернутом состоянии. У белков есть участки, которые вскоре образуют водородные связи с водой, и участки, которые больше похожи на углеводороды и не хотят смешиваться с водой. Белок меняет свое строение, складываясь таким образом, чтобы гидрофильные (любящие воду) участки находились снаружи и контактировали с водой, образуя с ней водородные связи, а гидрофобные (избегающие воды) участки располагались внутри, вдали от воды. Такое избирательное взаимодействие с водой — важная движущая сила, помогающая белкам принимать правильную форму, необходимую для выполнения их функций. Именно благодаря тому, что вода может легко реорганизовывать свою сетевую структуру, создавая и разрушая водородные связи, она легко поддерживает структурные преобразования белков и огромное число других химических процессов, которые протекают в живых организмах.

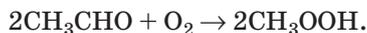
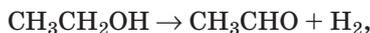
* Фолдингом (или укладкой) белка называют процесс самопроизвольного сворачивания аминокислотной цепи белка в уникальную, характерную для нее пространственную структуру. Большинство биологически значимых свойств белков проявляется только в таком сложенном состоянии. — *Примеч. пер.*

Вода — великий растворитель

Одно из свойств воды — ее способность растворять очень широкий набор химических соединений. Мы уже обсуждали, что соль NaCl растворяется в воде с образованием ионов Na^+ и Cl^- . Положительные ионы окружены частично отрицательными атомами кислорода воды, а отрицательные ионы — частично положительными атомами водорода воды. Соль растворяется благодаря способности воды хорошо взаимодействовать как с катионами, так и с анионами. Вода также может растворять очень широкий набор органических веществ. Вода не растворяет углеводороды вроде этана, но она растворяет такие органические молекулы, как этанол, содержащий гидроксильную группу ($-\text{OH}$) или другие группы, имеющие слабо или сильно заряженные участки. Вода растворяет этанол, образуя водородные связи с гидроксильной группой этанола. В чистом этаноле водородные связи между молекулами этанола образуют цепочки, изображенные на рис. 15.2. Когда этанол попадает в воду, вода может образовывать водородные связи с гидроксильными группами этанола, включая молекулы этанола в единую сеть водородных связей. Водка, по сути, представляет собой этанол в воде. Вино — это вода с меньшим количеством этанола, чем в водке. Вино также содержит большие органические молекулы, придающие красному вину его цвет, а всем винам — характерные для каждого из них аромат и оттенки вкуса.

Этанол участвует в химических реакциях с кислородом

Если вино слишком долго находится на воздухе, оно портится, превращаясь в уксус. Уксус можно целенаправленно получить путем сбраживания вина. Химические реакции, превращающие вино в уксус, в действительности осуществляются уксуснокислыми бактериями (*Acetobacteraceae*), которые в присутствии кислорода способны превращать этанол в уксусную кислоту. Этот процесс протекает как последовательность двух химических реакций:



Сначала этанол ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) превращается в ацетальдегид и газообразный водород (верхняя строка), а затем две молекулы ацетальдегида и одна молекула кислорода (два атома кислорода) превращаются в две молекулы уксусной кислоты, которая и есть уксус. Строение этанола изображено на рис. 15.1, а на рис. 15.4 показано строение ацетальдегида (вверху) и уксусной кислоты (внизу). В ацетальдегиде и уксусной кислоте атом углерода, обозначенный C_1 , образует метильную группу. C_1 связан с тремя атомами водорода и атомом углерода C_2 . В ацетальдегиде атом C_2 также связан с одним атомом водорода и двойной связью с кислородом.

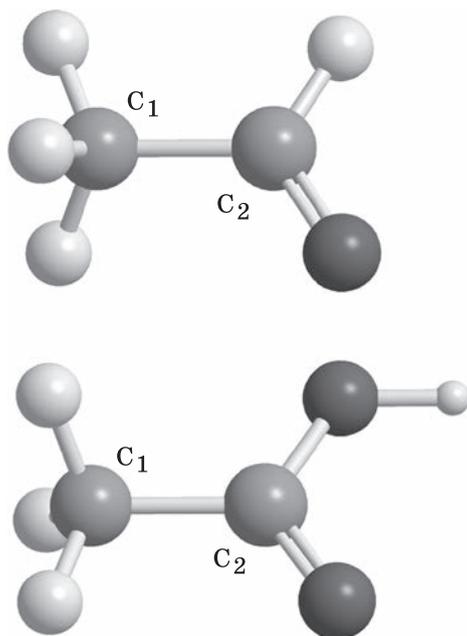


Рис. 15.4. Ацетальдегид (вверху) и уксусная кислота (внизу). Атомы кислорода изображены в виде темно-серых сфер. Атом углерода C_2 в ацетальдегиде связан с C_1 , с водородом и двойной связью с кислородом. Атом C_2 в уксусной кислоте связан с C_1 , двойной связью с кислородом и одиночной связью с другим атомом кислорода, входящим в состав гидроксильной группы