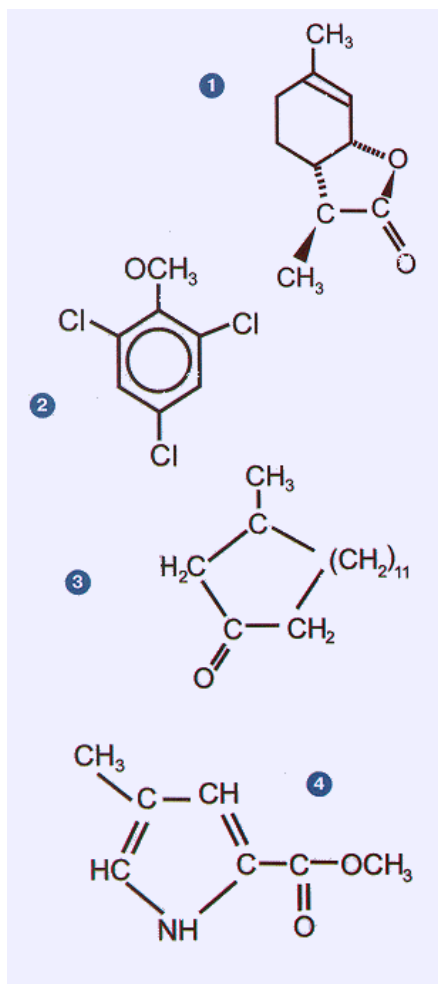


Ну и запах!

И.А.Леенсон



Многие, особенно новички и неспециалисты, считают, что химия – это когда "гремит, блестит и сверкает". Так написал в своей книжке "Опыты без взрывов" Ольгерт Ольгин. "А также, когда воняет", – добавляют авторы книги "Мировые рекорды в химии". Действительно, нос химика-синтетика, работающего в большой лаборатории, ежедневно подвергается серьезным испытаниям. Ведь некоторые вещества уже в ничтожно малых количествах способны выгнать человека из комнаты. Какие же вещества имеют самый неприятный запах и к каким человеческий нос наиболее чувствителен?

Считают, что человек более чувствителен к неприятным запахам. Например, свободная масляная кислота, как и все карбоновые кислоты

с небольшим числом атомов углерода, отвратительно пахнет; поэтому, когда масло портится, выделяются масляная и другие кислоты, придающие ему неприятный (прогорклый) запах и вкус. А вот другой пример. Чеснок и лук резко пахнут потому, что выделяют сернистые соединения: чеснок – в основном диаллилдисульфид ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$) и аллицин (от латинского названия чеснока *Allium sativum*) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, лук – аллилпропилдисульфид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. На самом деле в чесноке и луке этих

соединений нет, но есть много аминокислоты цистеина с сульфгидрильными группами -SH. При разрезании чеснока или лука эти аминокислоты под действием ферментов превращаются в пахучие дисульфиды. В луке заодно образуется тиопропиональдегид-S-оксида $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=S=O}$, сильный лакриматор, вызывающий слезотечение. Эти дисульфиды обладают редкой особенностью. Многие замечали, что от запаха лука или чеснока почти невозможно избавиться: не помогает ни чистка зубов, ни полоскание рта. А дело в том, что эти соединения образуются в легких! Дисульфиды, проникнув из пищи в стенки кишечника и далее в кровь, разносятся ею по всему организму, в том числе и в легкие. Там они и выделяются с выдыхаемым воздухом.

Одним из самых неприятных запахов обладают тиолы, или меркаптаны R-SH (второе название отражает способность этих соединений связывать ртуть, по-английски mercury capture). К природному газу, который горит в плите на кухне (в основном это метан), добавляют ничтожные количества очень сильно пахнущего вещества, например изоамилмеркаптана $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$, чтобы можно было по запаху обнаружить утечку газа в жилых помещениях: человек способен почувствовать запах этого соединения в количестве двух триллионных долей грамма! Однако изредка встречаются люди (примерно 1 человек из 1000), которые не чувствуют запаха меркаптана. Может быть, этим частично объясняются случаи взрывов при утечке газа. "Запаховый дальтонизм", по-научному anosmia (от греч. osme – запах), изредка распространяется на все запахи, чаще – на некоторые определенные (специфическая anosmia). Так, 2% населения не ощущают сладковатого запаха изовалериановой кислоты, 10% не чувствуют запаха ядовитой синильной кислоты, 12% не ощущают запаха мускуса, 36% – солода, 47% – гормона андростерона.

Меркаптаны придают запах крайне зловонному секрету скунса – небольшому зверьку семейства куньих (другое его название – вонючка). Описаны случаи, когда люди теряли сознание, вдохнув выделения этих животных, и даже на следующий день чувствовали головную боль. Выделения скунса были подробно проанализированы в 1975 году К.К.Андерсеном и Д.Т.Бернстейном. Они обнаружили в них 3-метилбутантиол (изоамилмеркаптан) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$, транс-2-бутен-1-тиол (кротилмеркаптан) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SH}$ и транс-2-бутенил-этилдисульфид $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$.

Но бывают запахи и похуже. В знаменитой Книге рекордов Гиннеса к самым зловонным химическим соединениям отнесены этилмеркаптан $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ и бутилселеномеркаптан $\text{C}_4\text{H}_9\text{SeH}$ – их запах напоминает комбинацию запахов гниющей капусты, чеснока, лука и нечистот одновременно. А в учебнике А.Е.Чичибабина "Основные начала органической химии" сказано: "Запах меркаптанов – один из самых отвратительных и сильных запахов, какие встречаются у органических веществ... Метилмеркаптан CH_3SH образуется при гидролизе кератина шерсти и гниении белковых веществ, содержащих серу. Он находится также в человеческих испражнениях, являясь вместе со скатолом (бета-метилиндол) причиной их неприятного запаха".

От противных запахов обычно избавляются, забивая их более сильным запахом какого-либо дезодоранта, который при частом употреблении сам может стать причиной неприятных ассоциаций. А вот американец К.Дж. Виснер в 1989 году взял патент на "шампунь от скунса", в состав которого входит 2%-ный раствор иодата калия KIO_3 . Это соединение легко окисляет меркаптаны и дисульфиды до сульфоксидов, сульфатов или сульфонов, которые запахом не обладают.

И все же рекорд чувствительности принадлежит соединению с приятным запахом. В Книге рекордов Гиннеса утверждается, что это

вещество – ванилин: его присутствие в воздухе можно почувствовать при концентрации $2 \cdot 10^{-11}$ г в одном литре. Однако этот рекорд сравнительно недавно был побит. Новый рекордсмен – так называемый винный лактон (структура 1), который, как показал в 1996 году швейцарский химик Х.Гут, придает красным и белым винам сладковатый "кокосовый" аромат. Поразительна чувствительность носа к этому веществу: его можно почувствовать при концентрации 0,01 пикограмма (10^{-14} , или одна стотриллионная грамма) в 1 л воздуха. Не менее удивительно, что эта особенность свойственна только одному из пространственных изомеров лактона – тому, что изображен на рисунке. Запах его антипода можно ощутить лишь при концентрации 1 мг/л, что на 11 порядков больше!

Как обычно, есть здесь и своя ложка дегтя. Так, 2,4,6-трихлоранизол (структура 2) придает винам (естественно, не самым качественным) "корковый" запах. Опытные дегустаторы способны обнаружить присутствие этого соединения при содержании 10 нг (нанограмм) в 1 л. К счастью, это на 6 порядков больше, чем у винного лактона. Предполагают, что трихлоранизол действительно образуется в корковой пробке бутылки под действием микроорганизмов. Не исключено, что первоисточником этого вещества являются хлорсодержащие инсектициды, которыми уничтожают насекомых в винных подвалах.

Другие знакомые всем пахучие вещества далеко отстают от рекордсменов, но некоторые из них имеют поразительную стойкость. В городе Марракеше (Марокко) находится минарет – башня высотой около 70 м, построенная по приказу султана в знак победы над испанцами. Минарет знаменит тем, что его стены пахнут мускусом. Натуральный мускус – ценное благовоние, которое вырабатывают железы самца кабарги – животного семейства оленей. Запах мускусу придает 3-метилциклопентадеканон-1 (мускон, структура 3). Оказывается, при строительстве минарета в 1195 году в цемент, скрепляющий камни,

подмешали около тысячи мешков мускуса. И запах не исчез даже спустя 800 лет...

Если бы для определения рекорсменов по части запаха использовали не только человеческий нос, результаты изменились бы очень сильно. Известно, например, насколько нюх собаки тоньше нашего. Не сравнимо более чувствительны органы обоняния насекомых. Сигналами для них служат особые вещества – феромоны. Чувствительность к ним удивительна. Например, муравьи вида *Atta texana* используют метиловый эфир 4-метилпиррол-2-карбоновой кислоты (структура 4), чтобы метить свои тропы. Всего одного миллиграмма этого соединения достаточно, чтобы пометить тропинку втрое длиннее земного экватора! Муравью надо синтезировать за всю жизнь всего 3 нг этого соединения. Еще более чувствительны к феромонам бабочки – их самцы чувствуют присутствие самок на расстоянии нескольких километров. Некоторые бабочки обнаруживают феромоны, если в 1 см³ воздуха содержится одна-единственная молекула! Для сравнения: винный лактон мы чувствуем при концентрации 10⁻¹⁷ г/см³, что при молекулярной массе 134 соответствует 45 000 молекул/см³.

Феромоны обычно имеют молекулярную массу от 100 до 300. Самый же простой по строению "сигнальный агент" – диоксид углерода (углекислый газ). Он служит феромоном для некоторых видов муравьев. Оказавшись далеко от муравейника, рабочие муравьи находят дорогу домой, двигаясь в сторону увеличения концентрации CO₂, которая максимальна около скопления муравьев. Привлекает этот газ и личинок некоторых червей, питающихся корнями кукурузы. Вылупившись, крошечные личинки способны в поисках пищи пройти путь в земле до 1 метра, руководствуясь "запахом" CO₂, который выделяют корни растений.

Очень интересны взаимоотношения между смоковницами, их плодами и живущими в них фиговыми осами. Когда инжир созревает, концентрация CO_2 , в ягодах повышается на 10%. Этого достаточно, чтобы усыпить осиных самок. Самцы же остаются активными, оплодотворяют самок и вылетают наружу, проделав в ягодах ход. Через эти дырочки избыток CO_2 , улетучивается, самки просыпаются и тоже покидают ягоды, заодно унося на своих щетинках пыльцу растения.

(Химия и жизнь)