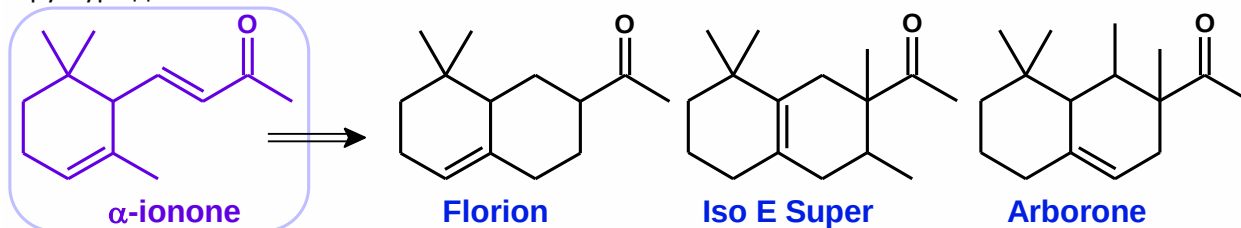


Iso E Super

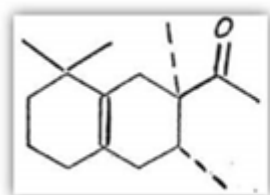


Среди синтетических душистых веществ **Iso E Super** стоит особняком. Это вещество окружено ореолом таинственности и всемогущества: оно якобы обладает свойствами феромонов, многократно усиливая влечение у лиц противоположного пола, подчёркивает уникальность собственного запаха тела и заметно улучшает качество других ароматов.

История **Iso E Super** началась в 1960-х, когда парфюмерные химики по всему миру стали дружно исследовать соединения со структурой, похожей на **иононы** – **фиалковые одоранты** (см. конспект про иононы и запах фиалок). Найденные в результате масштабных поисков одоранты по структуре действительно напоминают **иононы**:



В 1973 году сотрудники американской компании-монстра **International Flavors&Fragrances (IFF)** Джон Холл и Джеймс Сандерс получили и запатентовали новое соединение, которое они назвали «**Isocyclemone E**». Чуть позже метод синтеза был усовершенствован, а улучшенный вариант назван **Iso E Super**. В тексте **патента** есть нарисованная от руки структурная формула вещества – видимо, автограф одного из создателей:



Iso E Super

Чем пахнет **Iso E Super**? Это хороший вопрос. Обычному человеку запах **Iso E Super** описать трудно. Профессиональные же парфюмеры описывают его как **сухой древесно-кедровый**, с нотами амбры, ветивера, пачули и с лёгким фенольным нюансом; при этом **прозрачный и нейтральный**, совершенно лишённый тяжеловесности (характерной для древесных материалов).

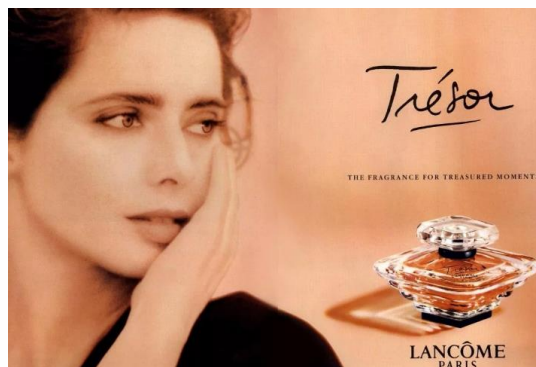


Запах у **Iso E Super** хотя и не особо интенсивный, но многогранный и ненавязчивый. А самое главное – вряд ли кому-то его запах покажется неприятным или тем более отталкивающим. Короче, **Iso E Super** имеет **приятный нейтральный парфюмерный запах** с достоинствами, начинающимися с частицы «НЕ» («не пьет–не бьет–...»).

Путь **Iso E Super** из лаборатории во флаконы с парфюмом был извилистым. Поначалу его использовали только в составе отдушек для бытовой химии, а также на заднем плане в древесных аккордах. Так продолжалось вплоть до 1988 года, когда Жан-Луи Сюзак создал парфюм-бомбу **Fahrenheit** для **Cristian Dior** – новаторский мужской аромат, свободный от фужерно-ароматических клише 1970-80-х. **Fahrenheit** изменил мир современной парфюмерии. И хотя главной «звездой» Фаренгейта было другое душистое вещество – знаменитый **фолион (метиловый эфир гепт-2-иновой кислоты, ныне забаненный)** – другой яркой чертой аромата стало большое количество **Iso E Super** (~ 25%).

Успех «Фаренгейта» подвиг парфюмеров к экспериментам с **Iso E Super**. Выяснилось, что этот материал отлично работает не только в составе древесных и амбровых композиций – он универсален. В 1990 году Изо Е Супер начал путь в цветочные женские ароматы – София Гройсман создала аромат **Tresor** для **Lancome** с 18% **Iso E Super** в составе. В нем **Iso E Super** стал частью знаменитого аккорда «**Iso E Super/галаксолид/гедион/α-метилионон**», который также называют **Grojsman-аккорд**, или **Hug-meaccord** (поскольку придумавшая его София Гройсман дала парфюму рабочее название «Hug me»). Это сочетание оказалось чрезвычайно удачным и «ушло в народ» – огромное количество ядреных цветочных ароматов 1990-х строилось именно на нем.

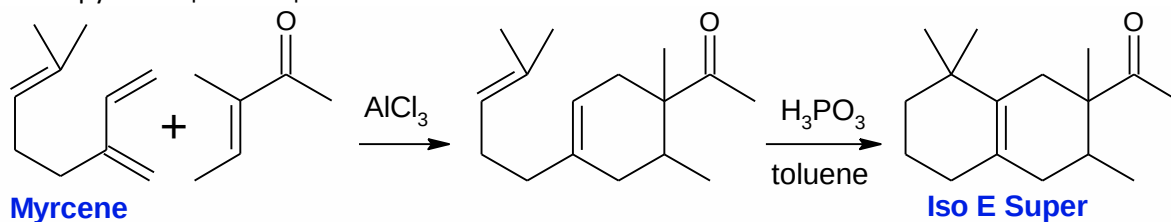
«Фаренгейт» и «Трезор» стали культовыми, изменив парфюмерный ландшафт и породив массу копий различной художественной ценности.



Появление **Iso E Super** сильно изменило парфюмерию. Можно сказать, что **Iso E Super** определил современную парфюмерию в целом. Его предлагают все крупные производители душистых веществ под разными торговыми названиями. Объёмы производства **Iso E Super** огромны, что делает его недорогим компонентом (порядка 10 центов за 1 г).

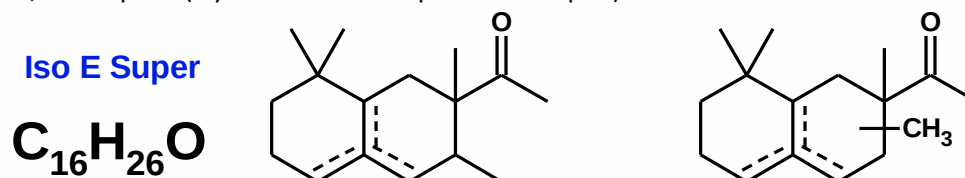
Подведем итоги. Будучи **кетон**ом, а не альдегидом, **Изо Е Супер** химически стоек. Объёмы производства Изо Е Супер огромны, поэтому он недорог. Короче говоря, **Изо Е Супер ДЕШЕВ, СТОЕК, УНИВЕРСАЛЕН и НЕ ВЫЗЫВАЕТ АЛЛЕРГИИ и ОТТОРЖЕНИЯ. В итоге запах именно этого вещества во многом определяет современную парфюмерию.**

Со временем было разработано несколько методов синтеза **Iso E Super**. В качестве примера приведем популярный синтез из **мирцена** и **3-метилпентен-2-она** по реакции Дильса-Альдера в присутствии кислотного катализатора Льюиса (AlCl_3) с последующей кислотно-катализируемой циклизацией:



В результате реакции получается не индивидуальное соединение, а **смесь изомеров**, поэтому в зависимости от способа синтеза получается смесь с уникальным изомерным составом и комбинацией примесей. Из-за этого продукты разных производителей под разными торговыми марками слегка различаются по запаху. Строго говоря, именно **Изо Е Супер** можно назвать только продукт компании **IFF**.

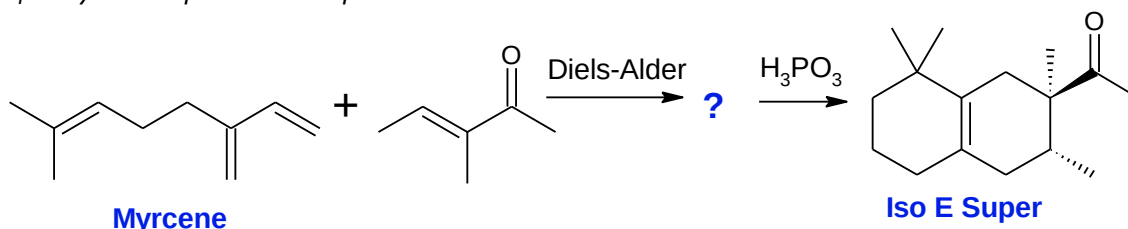
С точки зрения химии **Изо Е Супер** – это смесь *регио*- и *стерео*-изомеров, содержащих бицикл с двойной C=C связью и кето-группу вне кольца. Общую формулу рисуют так, как слева или даже так, как справа (с учетом наличия региоизомеров):



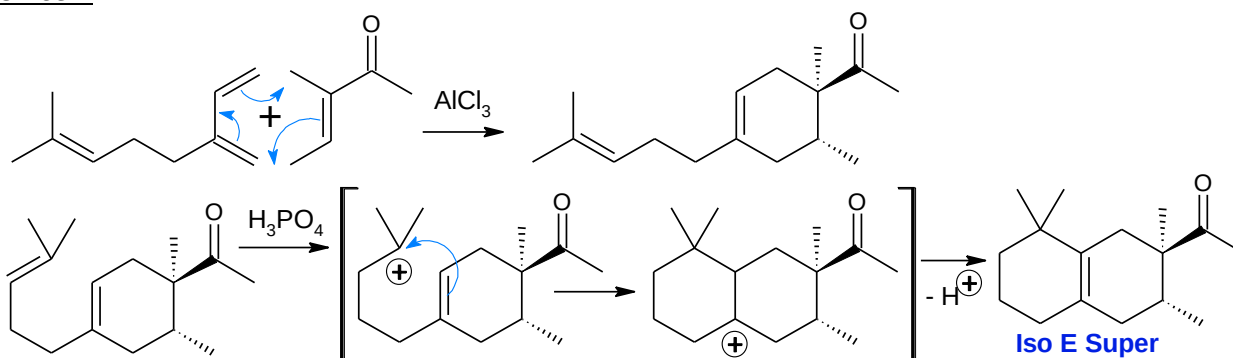
В вышеприведенном способе синтеза катализатор $AlCl_3$, по-видимому, обеспечивает региоселективность циклоприсоединения в реакции Дильса-Альдера, что отличает **Изо Е Супер** от других ранее запатентованных ароматизаторов на основе тетраметилацетилокталина.

Получившийся моноциклический промежуточный продукт циклизуют в присутствии 85%-ной фосфорной кислоты. В итоге образуется смесь диастереомеров с преобладанием изомера с *цис*-расположением метилов (как в исходном диене):

Задача 1. **Изо Е Супер** производится в промышленности из **мирцена** и **3-метилпентенона-2** по реакции Дильса-Альдера в присутствии кислотного катализатора Льюиса ($AlCl_3$). Катализатор обеспечивает региоселективность циклоприсоединения. Стереоселективность реакции проявляется в том, что образуется смесь диастереомеров с преобладанием изомера с *цис*-расположением метилов – как в исходном диене. Получившийся моноциклический интермедиат циклизуют в присутствии 85%-ной фосфорной кислоты. Напишите схему реакции с учетом регио- и стереохимии.



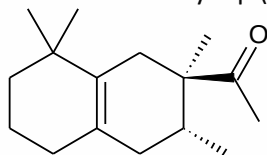
Ответ.



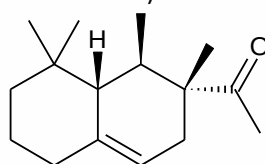
В 1990-х в процессе рутинных хроматографических исследований химики компании **Givaudan** установили, что вещество со структурной формулой, указанной в патенте (см. выше), практически не пахнет (его порог запаха 500 нг/л). А определяет запах **Изо Е Супер** минорный компонент, который содержится в коммерческом продукте в количестве всего около 5%. Это вещество получило название **арборон (Arborone)** или «**Iso E Super plus**»; оно имеет порог запаха

всего 0,005 нг/л, то есть пахнет в 100.000 раз сильнее патентного. Именно 5% арборона вносят основной вклад в суммарный запах **Iso E Super**.

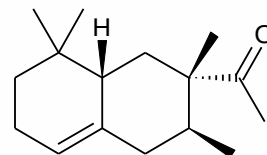
Молекула **арборона** содержит 3 стереоцентра, то есть всего существует $2^3 = 8$ его стереоизомеров. Спустя ещё 10 лет исследований удалось установить, что запах **арборона** в основном определяет его **(+)-(1R,2R,8aS)-изомер**. К сожалению, на настоящее время не разработано способов получения в промышленных масштабах даже рацемического **арборона**. Максимум, что доступно – это смесь изомеров с содержанием **арборона** в 2-3 выше, чем в «классическом» **Изо Е Супер** (то есть около 10-15%).



Iso E Super



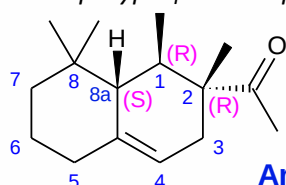
Arborone



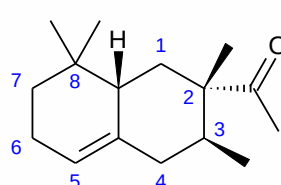
Iso Gamma

В ходе поисков более полярного (и более растворимого в воде) и биоразлагаемого аналога **Iso E Super** химики компании **IFF** обнаружили соединение, названное ими **Iso Gamma**. У него оказался еще более интересный и разноплановый запах, чем у **Iso E Super**.

Задача 2. Определите конфигурацию стереоцентров в молекуле **Iso Gamma** с учетом указанной конфигурации для арборона (**1R,2R,8aS**):



Arborone



Iso Gamma

Ответ. Хорошая задача на определение старшинства заместителей. Конфигурация у молекулы **Iso Gamma** (**2S,2S,8aS**).

Iso E Super отлично зарекомендовал себя практически во всех парфюмерных жанрах; часто его используют в качестве фиксатора аромата. Но в особенно больших концентрациях он встречается в мужских древесно-ароматических ароматах: например, в **Terre d'Hermes** его 55%. Даже в цветочных композициях можно встретить неожиданно высокую концентрацию **Iso E Super**; в **Perles de Lalique** его целых 80%.

Ситуация дошла до логического финала в 2006 году, когда немецкий парфюмер Геза Шён (Geza Schön) запустил парфюмерную линию **Escentric Molecules**. Первый аромат линейки – «**Molecule 01**» – представляет собой спиртовой раствор **единственного компонента** – **Iso E Super**. Правда, знающие люди говорят, что Геза Шён использовал для своего аромата не обычный **Iso E Super**, обогащенный **Iso Gamma**; ну и плюс там есть еще пара секретов.



Ароматы «Молекул» выпускаются парами; их название обозначается номером. Есть два варианта: в версии **Molecule** композиция содержит одно вещество, определяющие характер

звучания (то есть это **моноаромат**); в версии **Escentric** избранное вещество обыграно другими нотами, заставляющими основной мотив звучать ярче и интереснее. Все духи бренда – унисекс.

В 2006 году был выпущен первый аромат **Escentric Molecules** в вариантах **Molecule 01** и **Escentric 01**. Парфюм **Molecule 01** состоит из **Изо Е Супер** и создает эфемерный древесно-бархатистый кокон вокруг своего хозяина, обладая эффектом мерцания: он то уходит, то возвращается (как Карлсон). В Escentric 01 запах становится ярче благодаря горьковатой лимонной корочке, мягкому перцу и нотам ириса.

Задача 3. Альтернативный способ носить ароматы предлагает знаменитый химик Philip Kraft, один из авторов парфюмерной химической Библии «Scent & Chemistry» (shapeways.com): не распылять на кожу душистые вещества, а носить их в виде молекул-кулонов. Эти ароматные молекулы являются символами ваших чувств, передаваемыми их запахами. Короче, модно, стильно, молодёжно! Перед вами кулон с молекулой **Изо Е Супер**. Какой конкретно изомер изображен на кулоне?

