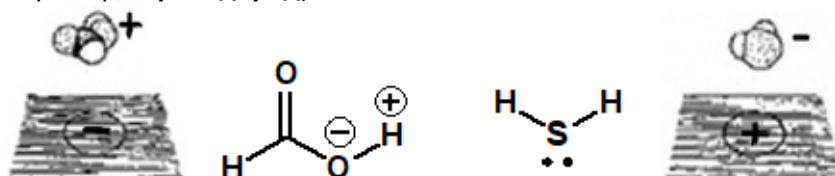


Вещества с едкими и гнилостными запахами в теории Джона Эймюра

Согласно **теории обоняния Джона Эймюра**, есть два класса соединений с неприятными запахами – вещества с **едкими запахами** и вещества с **гнилостными запахами**. В отличие от других пахучих соединений, запах которых определяется формой молекул, вещества-вонючки соответствуют сайтам связывания рецепторов своими **зарядами** – их запах зависит не от размера и формы, а от электронного строения их молекул.

Едкие запахи свойственны соединениям, которые несут **положительный заряд** и являются электрофилами (например, **муравьиная кислота**). Напротив, **гнилостные запахи** свойственны молекулам с **отрицательным зарядом** или **избытком электронной плотности** – то есть нуклеофилам (например, **сероводород**):



Расскажем о веществах с запахом гниения. Если говорить коротко, то неприятными людям кажутся **ЗАПАХИ РАЗЛОЖЕНИЯ ЖИВОЙ МАТЕРИИ**. Молекулы «вонючих» веществ, как правило, содержат атомы **азота** и **серы** и являются **продуктами распада белков** (то есть образуются из **аминокислот**, из которых состоят белки).

Азотсодержащие вонючие соединения

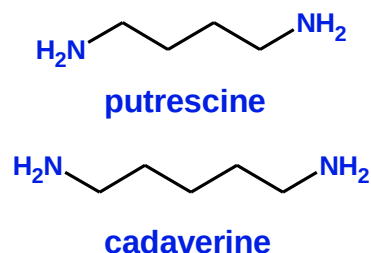
Путресцин и кадаверин. Трупный запах

Зайдем сразу с козырей. Трупный запах – один из самых отвратительных для человеческого обоняния. Это объяснимо с эволюционной точки зрения: отталкивающий запах трупа отгонял наших предков от источника заражения. У большинства животных «запах смерти» также вызывает реакцию избегания, то есть действует как репеллент. А вот для **падальщиков** эти репелленты трансформировались в **аттрактанты**: «трупный» запах для них притягателен и указывает путь к еде. Этот запах также привлекает насекомых, откладывающих в трупах яйца.

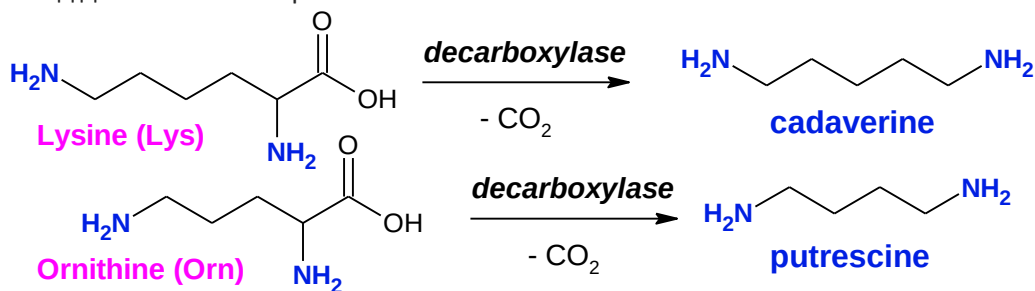
За запах разлагающихся белков отвечают главным образом два летучих **диамина**:

- 1) **бутан-1,4-диамин**, или **путресцин** (от лат. *putrescere* – гнить; имеет запах **гнилого мяса**);
- 2) **пентан-1,5-диамин**, или **кадаверин** (от лат. *cadaver* – труп; имеет **трупный** запах).

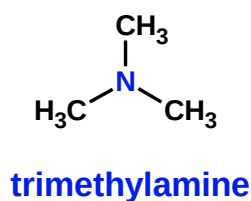
Кадаверин найден в мухоморе, пивных дрожжах, сыре. **Кадавры** – это мертвые тела, которые использовали медики для исследований. Во времена популярности гильотины во Франции трупы были расходным материалом для опытов, на них изучали анатомию человека:



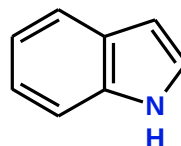
Кадаверин и путресцин образуются при декарбоксилировании аминокислот **лизина** и **орнитина** под действием бактерий:



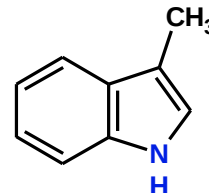
Веществом-«вонючкой» с гнилостным запахом также является **триметиламин** (он имеет запах **селёдочного рассола**):



Индол и скатол. Запах гниения и фекалий



indole



skatole

Индол и **скатол** – два азотсодержащих гетероцикла со специфическим запахом. В высоких концентрациях **индол** (бензо[**b**]пиррол) пахнет трудноописуемо – сыром, гнилью и фекалиями, но с «химическим» нафталиновым оттенком. В итоге получается характерный «индольный» запах – неприятный, навязчивый, затхлый, землисто-животный.

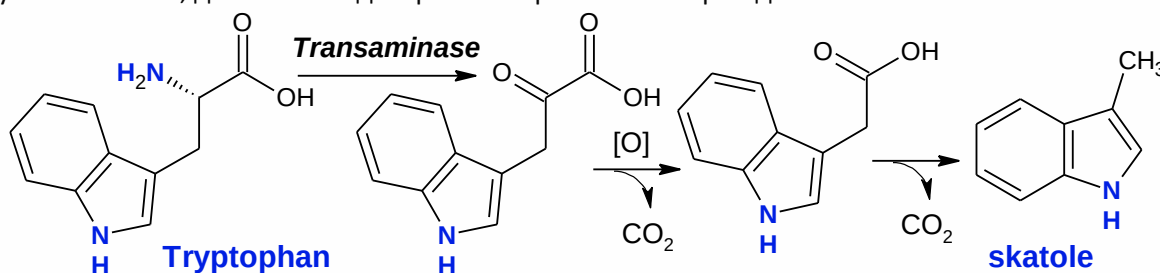
Гомолог индола – **3-метилиндол** – носит название **скатол** (от греч. *skor*, родительный падеж *skatos* – помет, фекалии). **За характерный запах фекалий в основном отвечает именно скатол.** Запах **скатола** в высоких концентрациях гораздо более интенсивный и тошнотворно-фекальный по сравнению с **индолом**.

Индол содержится в хлебе, сыре, яйцах, говядине, вине, пиве, бренди, какао, кофе, чае и т.д. **Скатол** можно обнаружить в цветах жасмина, сыре, кофе, чае. Скатол вырабатывается в кишечнике многих животных (включая человека).

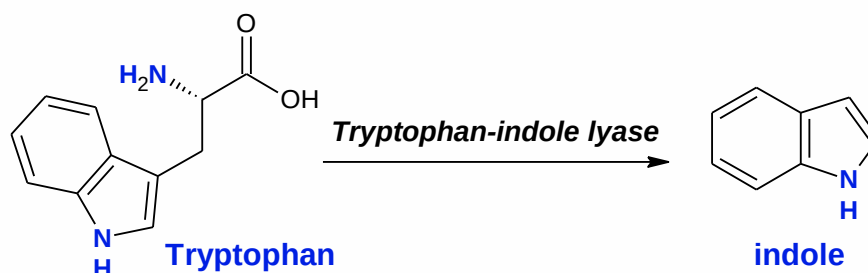
Ароматами **индола** и **скатола** как результатом деятельности микроорганизмов можно насладиться, понюхав сыры с ядреным запахом – например, **сыр Чеддер** (Cheddar). Одним из наиболее отвратительно пахнущих сыров является **сыр Стильтон** с голубой плесенью. В 2006 году английские сыровары, производящие этот сыр, выпустили аромат-унисекс *Stilton Eau de Stilton* с запахом любимого продукта. Для смягчения впечатления у слабонервных в его состав ввели нотки тысячелистника, валерианы, шалфея и семян дудника:



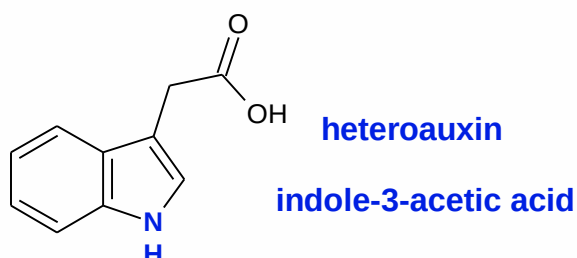
У животных индол и скатол образуются в кишечнике в результате расщепления гнилостными бактериями аминокислоты **L-триптофана** (этот же процесс происходит при разложении мертвых тел). **Триптофан** под действием фермента **трансаминазы** превращается в индол-3-пируват, который подвергается окислительному декарбоксилированию до индол-3-уксусной кислоты, дальнейшее декарбоксилирование которой дает **скатол**:



Индол образуется непосредственно из **триптофана** под действием фермента **триптофан-индол-лиазы**:



Ядро **индола** входит в состав физиологически активных соединений: **серотонина** (якобы «гормона счастья»), **мелатонина** («гормона сна»), **алкалоидов** и т.д. **Гетероауксин (3-индолилуксусная кислота)** является «гормоном роста растений», в нем замачивают семена и корни растений:



Индол и скатол в парфюмерии

Удивительно, но когда дурно пахнущий **индол** содержится в растворе в очень низкой концентрации (0,1% и ниже), то его запах воспринимается по-другому. На первый план выходит совсем иная грань – **цветочная**, напоминающая **жасмин**.

Индол входит в состав эфирного масла из цветов **жасмина** (*Jasmonium grandiflorum*), откуда он и был выделен впервые более ста лет назад. В абсолюте (двойном экстракте) **жасмина** и **нарцисса** содержание индола достигает нескольких %. **Именно индол делает аромат жасмина**

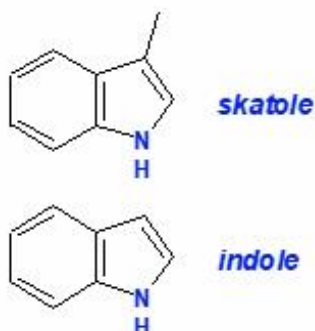
«наркотическим», придаёт ему тяжеловесность и «животность». Такое большое количество **индола** в запахе некоторых цветущих растений, вероятно, развилось в ходе эволюции с целью привлечь дополнительных опылителей.



Скатол отлично подходит на роль **фиксатора запаха**. В небольших концентрациях скатол обладает сливочно-молочным запахом, а при дальнейшем разбавлении его аромат тоже переходит в цветочный.

В парфюмерии **индол**, подобно другим анималистическим материалам (типа мускуса и цибетина), придаёт аромату глубину, теплоту и волнительную животную ноту. Однако в спиртовом растворе индол из-за наличия NH группы образует с альдегидами продукты конденсации (типа оснований Шиффа), что приводит к сильному потемнению духов со временем. На запах это сильно не влияет, но выглядит неэстетично. Поэтому в парфюмах вместо **индола** обычно используют альтернативные вещества с похожим ароматом. **Скатол** некоторые рискованные парфюмеры добавляют в очень низких концентрациях в цветочные ароматы.

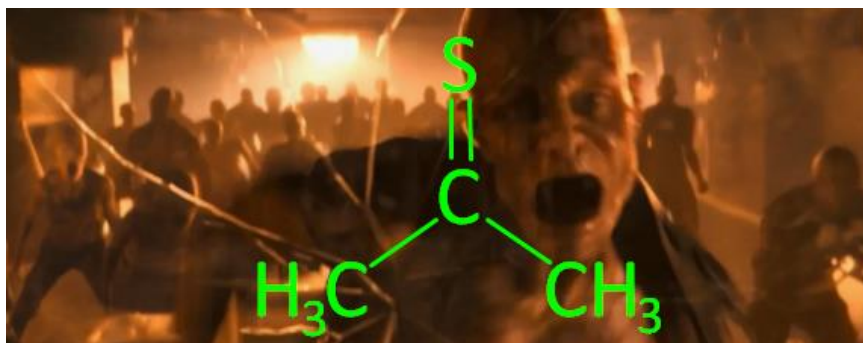
По мнению парфюмера Жан-Клода Эллена, одним из самых индольных ароматов является **Calvin Klein Eternity** (1988, «Вечность»). Эллен шутил, что индол пахнет трупами, а якобы это очень по-женски пахнуть смертью, и название выбрано очень ироничное. Но у мужчин из богемы отношение к женщинам вообще сложное – ну не любят они женщин ~~они любят мужчин~~.



«Короли вони» – соединения с атомами S и Se

Ну а теперь перейдем к **серо-** и **селено-**содержащим вонючкам. Претендентов на звание «короля вони» трое. Знакомьтесь – **тиоацетон**, **этилмеркаптан** и **бутилселеномеркаптан**.

Тиоацетон – вещество с неопишуемым и непереносимым запахом

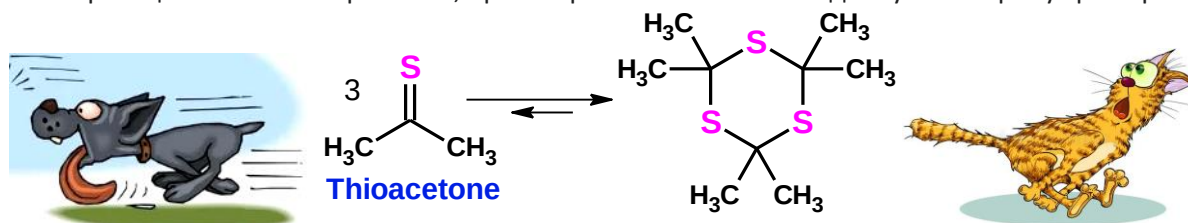


Как пахнет **тиоацетон**, непонятно. Никто так и не смог точно описать его запах, потому что он вызывает неукротимую рвоту раньше, чем люди успевают понять, чем пахнет. Поэтому запах **тиоацетона** принято называть **тошнотворным**.

В 1889 году знаменитый химик **Ойген Бауманн** (Eugen Baumann, на фото выше) и его коллега Эмиль Фромм в своей лаборатории в немецком городе Фрайбург синтезировали новое вещество – **тиоацетон**. Этот простейший представитель **тиокетон**ов в природе не встречается, и не зря. Оказалось, что эта летучая жидкость оранжево-красного цвета имеет настолько мерзкий запах, что перенести его человек не может – и не только человек.

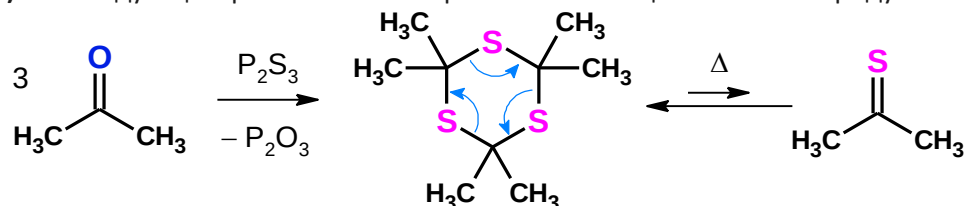
В своей статье Бауманн и Фромм так описывали результат опыта: *«Неприятный запах быстро распространился по большей части города, вызывая обмороки, рвоту и паническое бегство горожан»*. В радиусе километра от лаборатории не осталось ни одной живой души – сбежали все, даже кошки и собаки. Из-за начавшейся паники власти города эвакуировали жителей на дачи, но, к счастью, ужасный запах быстро исчез. Отметим, что Бауманн и Фромм нигде не упомянули о собственной реакции на полученное ими вещество.

Как правило, тиокарбонильные соединения с группой **C=S** нестойки. **Тиоацетон** быстро превращается в бесцветный циклический тример, запах которого гораздо слабее. Реакция олигомеризации является обратимой, причём равновесие сильно смещено в сторону тримера:

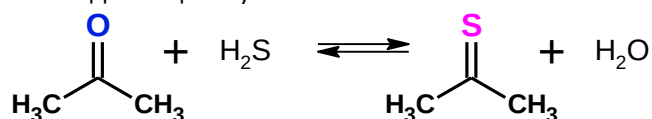


Почти 80 лет повторить опыт Бауманна-Фромма никто не решался. Только в 1967 году английские химики в Оксфорде заново синтезировали **тиоацетон**. Они заранее подготовились и заткнули всё что можно пробками, но это не помогло. Пары тиоацетона вытолкнули пробку из пробирки. Ее тут же заткнули обратно – но было поздно. Все находившиеся в радиусе 200 м от лаборатории сотрудники почувствовали неприятный запах и тошноту. А вот двое химиков в самой лаборатории, где произошла утечка, ничего не ощутили – как в свое время Бауманн и Фромм. Но когда эти двое отправились пообедать в паб, все посетители паба разбежались. В итоге бедолаги стали париями и почти месяц прожили не выходя из лаборатории. Пока остается непонятным, почему те, кто оказался в эпицентре смрада, мгновенно привыкают к нему и избегают проблем.

Получить **тиоацетон** можно, например, взаимодействием **ацетона** с **сульфидом фосфора(III)** с последующим разложением образовавшегося циклического продукта:



Тиоацетон также можно синтезировать реакцией **ацетона** с **сероводородом** в присутствии кислот Льюиса. Эта реакция обратима, поскольку **тиоацетон легко гидролизуется** водой (окисление тиоацетона тоже дает ацетон):



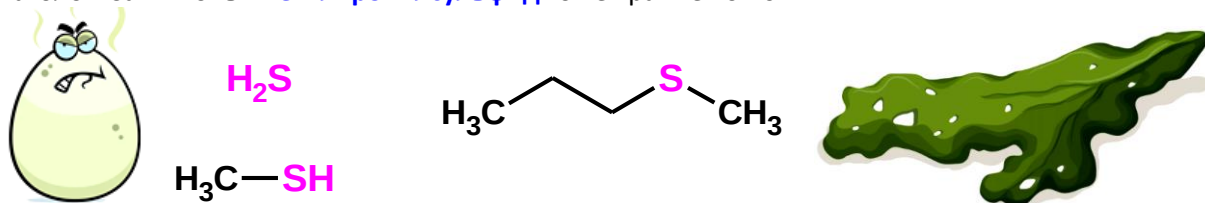
Ни одно из известных (даже на сегодня) веществ не может сравниться по силе запаха с **тиоацетоном**. При этом **тиоацетон не опасен для жизни и не может стать причиной отравления**, хотя вызывает у людей приступ рвоты или даже потерю сознания. Казалось бы, с такими данными **тиоацетон** мог стать отличным химическим оружием (хотя бы для разгона демонстраций), но не получается – слишком уж быстро он теряет свою способность к спецэффектам.

Меркаптаны – короли вони. Запах гниения и тухлых яиц

Многие летучие органические соединения с атомами **серы** и **селена** в составе имеют крайне неприятный запах даже в очень низких концентрациях.

Одним из самых мерзких для человека запахов обладают **тиолы** ($R-SH$), они же **тиоспирты**, они же **меркаптаны**. **Тиозфиры** (**сульфиды**) состава $R-S-R'$ и аналогичные соединения **селена** также впечатляют в плане вони. Кстати, в названии **меркаптан** от англ. «mercury capture» отражена способность этих соединений связывать ртуть; атом серы, являясь объемным мягким нуклеофилом, образует прочные координационные комплексы с $Hg(II)$ – мягким электрофилом.

Сероводород (H_2S) обладает всем известным запахом тухлых яиц. Пахнущий тухлой капустой **метилмеркаптан** (H_3C-SH) образуется при гидролизе кератина шерсти и гниении серосодержащих белков; он также находится в человеческих испражнениях, отвечая вместе со скатолом за их вонь. **Метилпропилсульфид** тоже крайне вонюч.



В Книге рекордов Гиннесса-1998 зарегистрированы **этилмеркаптан** и **бутилселеномеркаптан** как самые дурнопахнущие вещества из всех существующих. Их запах напоминает смесь гниющей капусты, чеснока, лука, подгоревших тостов и канализации. Запах настолько тошнотворен, что даже обсуждался вопрос о создании из их смеси «**скупсовой бомбы**» («Stink Bomb») для разгона участников уличных беспорядков, но, видимо, не сложилось:

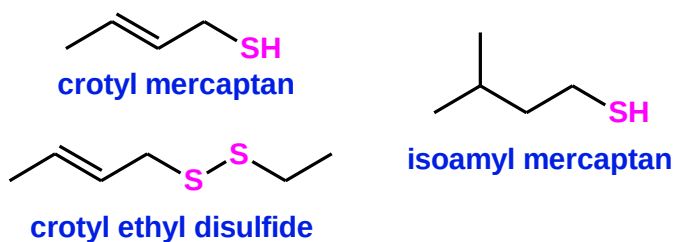
Короли ВОНИ



Однако нет худа без добра – вонь можно использовать и во благо. Природный газ – это в основном **метан**, ну и еще плюсом **этан-пропан-бутан**; все эти алканы не имеют запаха. Поэтому утечки газа так опасны – они не чувствуются. Для обнаружения утечки газа по запаху к природному газу добавляют ничтожные количества меркаптанов типа **изоамилмеркаптана**. Противный запах изоамилмеркаптана человеческий нос способен ощутить в количестве двух триллионных долей грамма. К тому же люди с anosmией на меркаптаны встречаются очень редко (1 человек из 1000).

Запах скунса. И как от него избавиться

Именно меркаптаны отвечают за крайнюю зловонность **секрета скунса**. Выделения скунса были подробно проанализированы в 1975 году К. Андерсеном и Д. Бернштейном. Основным компонентом зловония является **транс-2-бутен-1-тиол** (**кротилмеркаптан**). Добавляют жару **3-метилбутантиол** (**изоамилмеркаптан**) и **транс-2-бутенил-этилдисульфид**:



Мышцы, окружающие устья анальных желез скунса, позволяют прицельно выстреливать секрет на расстояние 2–3 метра. Попадая на одежду или предметы, секрет не смывается ни водой, ни мылом. Есть средства для устранения неприятных запахов, но они только маскируют вонь. А вот американский химик Чарльз Виснер в 1989 году запатентовал «шампунь от запаха скунса» для волос, меха животных и одежды. В состав шампуня входит йодат лития (LiIO_3 , а точнее $\text{KIO}_3 + \text{LiCl}$), который легко окисляет вонючие меркаптаны и дисульфиды до непахнущих сульфоксидов, сульфатов или сульфонов.

Титан Арум, раффлезия и комнатная стапелия

Существуют растения, которые привлекают насекомых ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО запахом гнили и экскрементов. В качестве выдающегося примера приведем аморфофаллус, он же **Титан Арум** (*Amorphophallus titanum*). Он **ГИГАНТСКИЙ**, **ВОНЮЧИЙ** и **ТЕПЛЫЙ**!

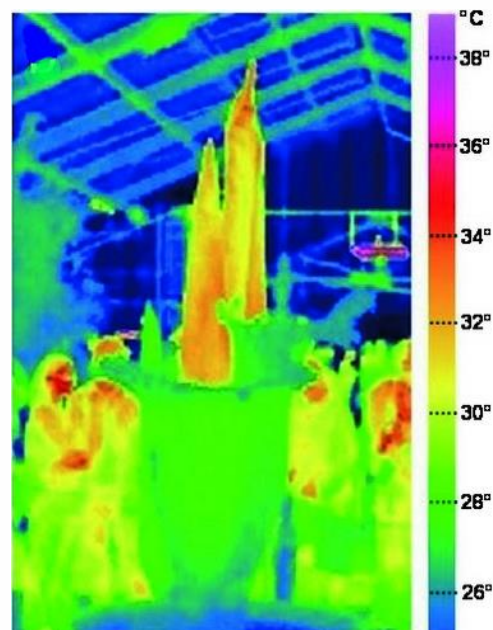


Фото слева – как они носы-то дружно зажали, а! Справа – термограмма соцветий (из статьи W. Barthlott et al., 2008. A torch in the rain forest: thermogenesis of the Titan arum)

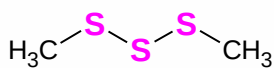
С названием **Титан Арум** связана забавная история. Латинское название *Amorphophallus titanum* дословно переводится как «гигантский бесформенный пенис». Знаменитый английский ботаник **Дэвид Аттенборо** в своем фильме (который смотрят женщины и дети) из деликатности заменил порнографическое латинское название на Титан Арум; оно и стало общепринятым. Сложно сказать, о чем думали люди, давшие латинское имя этому растению. Хотя смотрите – забавно так цветущек встал-зацвел-отцвел-и...упал:



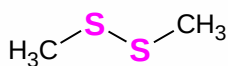
Titan Arum растет в тропических лесах острова Суматра в Индонезии. Зацветает он в возрасте 7-10 лет, когда клубнелуковица накопит достаточно «топлива». При этом из-за огромного количества затрачиваемой энергии цветение длится всего 24 часа. Кстати, цветки Титана Арума не считаются самыми крупными в мире – они формируют кластер (соцветие, початок) и проигрывают в размерах индивидуального цветка раффлезии Арнольда (см. далее).

Поскольку плотность популяции аморфофаллуса очень низкая, растение должно эффективно распространять запах, чтобы его наверняка нашли опылители – любители тухлятины (мухи и жуки). Поэтому початок приобрел огромные размеры и способность нагреваться до 36°C (за счет клеточного дыхания). Растения, которые выделяют тепло и запах одновременно, более эффективны в привлечении опылителей: над нагретым початком в более холодном воздухе возникают турбулентные воздушные потоки, которые далеко разносят вонючие вещества.

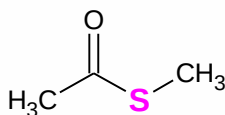
Запах Титана Арума вызывает у людей следующие ассоциации: «дохлая крыса», «капуста и смерть», «заплесневелый коврик для ванной», «сыр и носки». За запах Titan Arum отвечают несколько соединений. Ключевыми одорантами являются сульфиды: **диметилтрисульфид** придает гниющую, животную сернистую ноту, а **диметилдисульфид** – чесночный запах (он не так сильно слышен из-за более высокого обонятельного порога). Другие вонючие соединения – это **ацетат метилтиола** (пахнет смесью чеснока и сыра) и **изовалериановая кислота** (отвечает за запах потных ног). Наконец, когда цветок увядает и разрушается, последний удар по обонянию наносит **триметиламин** с его запахом дохлой рыбы:



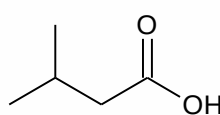
dimethyl trisulfide



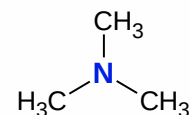
dimethyl disulfide



methyl thiolacetate



isovaleric acid



trimethylamine

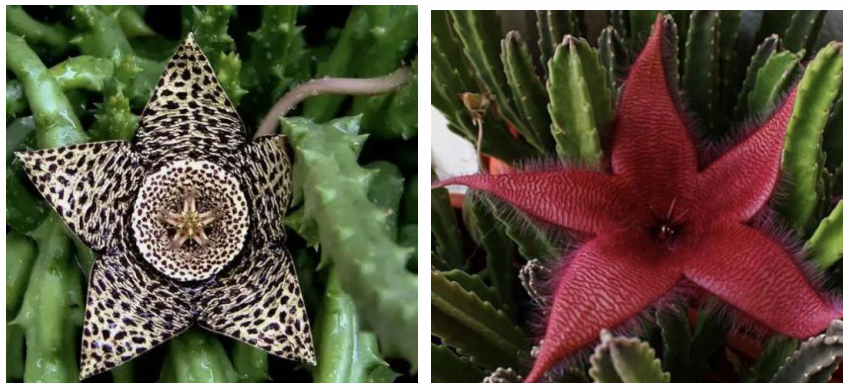
Еще один цветок с «трупным» запахом – **раффлезия Арнольда** (*Rafflesia arnoldii*). Она растет на островах Суматра и Калимантан и имеет самые большие цветы в мире – диаметром до 1 м и весом до 8 кг. Цветок выглядит неэстетично ~~зато внушительно и практично~~ и напоминает кучу из кусков гнилого мяса. Добавим тошнотворный запах разложения – и поймем, за что местные жители называют его «**трупной лилией**». Несмотря на жуткий вид и вонь, раффлезия полностью безопасна для людей и даже считается лекарственным растением:



Must-have для студентов-биологов – комнатная стапелия

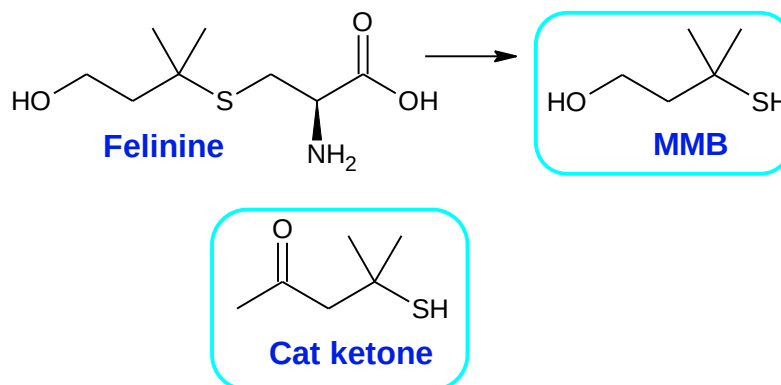
Если у вас никогда не было дома **стапелии** (*Stapelia*) – вам нечем гордиться. Заведите и полюбите: **стапелия – это «раффлезия на минималках»**. Для эстетов есть стапелия с цветами **леопардовой расцветки**.

А вот «червивая стапелия» из Южной Африки не только омерзительно пахнет, но и приманивает мух мерзкими бурными цветками, напоминающими волосатую шкуру дохлого животного. В довершение обмана растение выделяет тепло, как в процессе гниения. Общий результат настолько убедителен, что мухи откладывают на них яйца как на настоящую падаль:



Зверский запах кошачьей мочи. Фелинин и «кошачий кетон»

Свежая кошачья моча не имеет особого запаха; к образованию пахучих соединений приводит **распад ее компонентов под действием бактерий**. В кошачьей моче есть как минимум два соединения, названные в честь кошек – **фелинин** и «**кошачий кетон**».

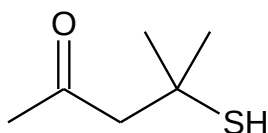


В кошачьей моче содержится особая аминокислота – **фелинин (felinine)**, производное **цистеина**. Фелинин назван в честь кошек (*Felis domesticus*) и вносит основной вклад в появление кошачьей вони. При этом сама кислота не пахнет, но ферменты расщепляют ее на **аммиак**, углекислый газ и **3-меркапто-3-метилбутанол-1** (3-mercapto-3-methylbutan-1-ol, **ММВ**). Хотя **аммиак** тоже имеет резкий запах, серосодержащий **ММВ** вносит наибольший вклад в характерный аромат кошачьей мочи и является **активным веществом «кошачьих меток»**.

ММВ считается кошачьим феромоном – коты выделяют больше фелинина, чем кошки, а вот у стерилизованных котов уровень фелинина сравним с кошками.

Еще одно соединение, со временем образующееся в кошачьей моче – **4-меркапто-4-метилпентан-2-он**, более известный как «**кошачий кетон**» («**cat ketone**»). Забавно, но этот кетон также встречается в винограде сорта Совиньон и является ключевым компонентом **запаха черной**

смородины. Так что с десертами из черной смородины надо быть осторожными – их любят далеко не все:



Cat ketone



Кстати, **кошачий кетон** можно легко купить через интернет у контор, торгующих душистыми веществами (это, к сожалению, не реклама; вся информация у нас для вас бесплатно):



КОШАЧИЙ КЕТОН 1% (CAT KETONE 1% in TEC PENTA)



5 гр.

ЛАБОРАТОРИЯ ПАРФЮМЕРА
PERFUMERYLAB.RU

470 Р