

Как создать «запах снега». Чем пахнет талый снег?

Запах снега – это ассоциации. У одних людей запах снега ассоциируется с арбузом и огурцами, у других – с ёлкой и мандаринами (то есть празднованием Нового года), у третьих – с больницей и кровью («снег пахнет разбитым носом»), у четвертых – с холодным металлом или даже бензином, у пятых – с дровами, печкой, баней и ледяной прорубью. В целом лидируют **огурец-арбуз** и **кровь-металл**. Хотя ассоциации бывают ну самые разные:



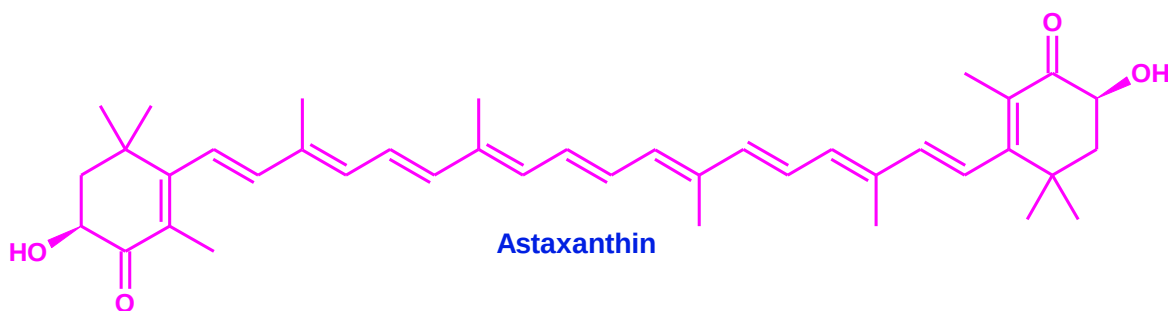
Как ни странно, с точки зрения химии **запах талого снега действительно похож на запах огурца/арбуза или крови/металла**. Объясняется это **результатами жизнедеятельности в снегу водоросли хламидомонады снежной** (*Chlamydomonas nivalis*). **Запах метаболитов хламидомонад** и ощущение холода (воздействие низкой температуры на тройничный нерв) – вот два главных фактора, которые отличают «запах талого снега» от, например, «запаха дождя и мокрой земли» (вызываемого **геосмином**).

Одноклеточные водоросли **хламидомонады снежные** живут только на холоде и гибнут уже выше 4°C. В дополнение к зеленому пигменту хлорофиллу, **снежные хламидомонады** вырабатывают пигмент **астаксантин**, придающий им **гламурный розовый цвет**. Астаксантин, кстати, также отвечает за розовый цвет **омаров**, мяса **лососевых рыб** и перьев **фламинго**.

Иногда розовые водоросли начинают активно размножаться в снегу – тогда и появляется «**розовый снег**» (англ. «**watermelon snow**» или «**арбузный снег**»), который долгое время озадачивал скитальцев по горам и натуралистов. На снимке слева показан **розовый снег**, а справа – его гламурный источник:

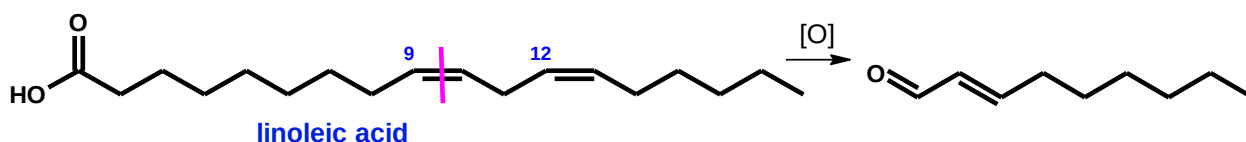


Пигмент **астаксантин** по структуре похож на **β-каротин**, только у него есть дополнительные кислородные группы в кольцах. Красно-розовый цвет **астаксантина** обусловлен наличием в его молекуле длинной цепи сопряжённых связей с хромоформными C=O группами:

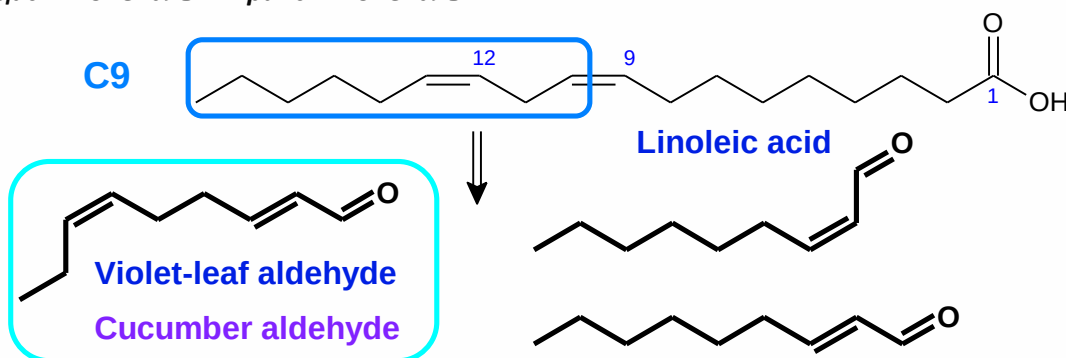


Это что касается цвета. А теперь про запах – и астаксантин здесь ни при чём. За «запах талого снега» отвечают **продукты метаболизма хламидомонады снежной** – а именно продукты распада **жирных кислот**, входящих в состав ее липидов. Запах талого снега действительно похож на запах свежих огурцов (см. конспект про «зеленые ноты» в парфюмерии) – потому что и там, и там запах обусловлен продуктами распада **линолевой кислоты**.

Хламидомонады снежные в процессе метаболизма превращают **линолевою кислоту** в ряд **непредельных альдегидов** и их **эпоксидов**. Среди образующихся в снегу альдегидов – **транс-2-ноненаль** (показан на схеме ниже) и **нонадиеналь** (показан на следующей схеме), чей запах напоминает свежий огурец, дыню-арбуз и фиалковый лист:

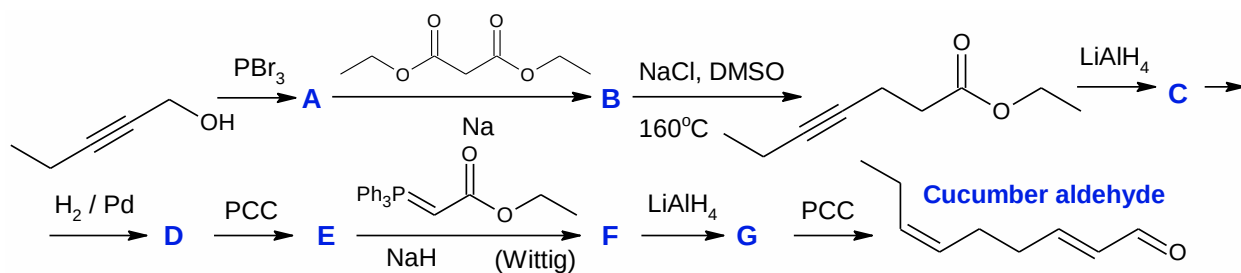


В **огурцах** (при их повреждении и поступлении в рану кислорода) идет распад **линолевой кислоты** через промежуточное образование ее **9-гидропероксидов**. В результате их дальнейшего расщепления образуется **ряд альдегидов и спиртов состава C₉**, которые и дают огуречный «букет». Главным веществом, отвечающим за запах огурцов, является **(2E,6Z)-2,6-нонадиеналь**; помимо огурца, он содержится в абсолюте листа фиалки, поэтому он получил двойное название – и «**альдегид огурца**» (**cucumber aldehyde**), и «**альдегид листьев фиалки**» (**violet-leaf aldehyde**). Нонадиеналь обладает мощным запахом, похожим на лист фиалки в смеси с огурцом и дыней; он служит ингредиентом лосьонов с огуречным ароматом. Кроме наонадиенала, образуются также **цис-2-ноненаль** и **транс-2-ноненаль**:

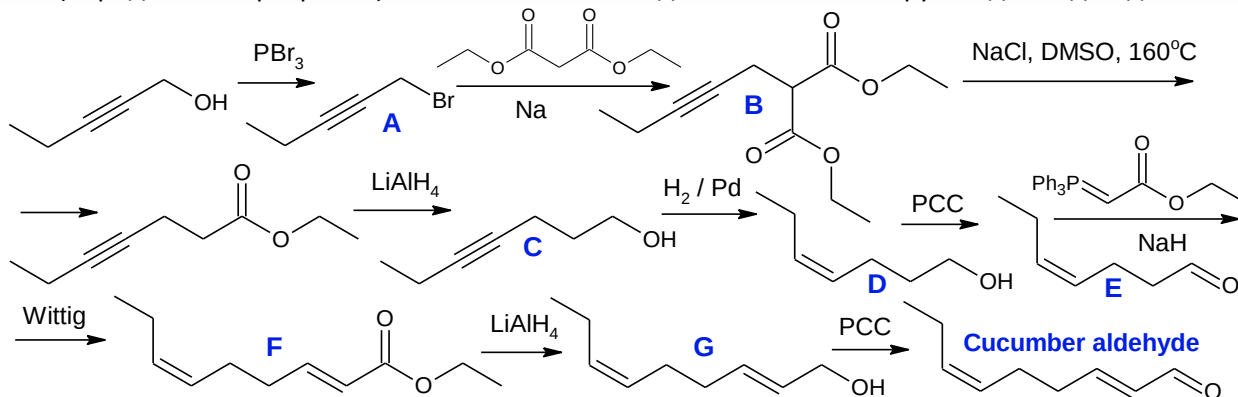


Кстати, «**огуречный альдегид**» **(2E,6Z)-2,6-нонадиеналь** с его мощным запахом является ценным одорантом, при этом выделить его из каких-либо природных источников не удастся. Поэтому были разработаны несколько способов синтеза этого соединения, на вид один другого страшнее; особенно трудно дается создание C=C связи в **цис**-конфигурации. Из-за сложности многостадийного синтеза цена на «огуречный альдегид» остается высокой.

Задача 1. Расшифруйте схему синтеза **(2E,6Z)-2,6-нонадиенала** из исходного пент-2-ин-1-ола:



Ответ. Способ – просто жесть. Тут тебе и синтез на основе малонового эфира, и реакция Виттига. PCC (пиридиния хлорохромат) – мягкий окислитель для окисления OH группы до альдегидной.



Почему талый снег пахнет огурцом и арбузом, разобрались. А вот запах ряда других метаболитов хламидомонады снежной – непредельных альдегидов и их **эпоксидов** – ассоциируется с **металлом** и **кровью**. Почему? Рассказываем.

Запах металла и крови

Сами по себе **МЕТАЛЛЫ НЕ МОГУТ ПАХНУТЬ**. Чтобы вызвать ощущение запаха, молекулы вещества должны физически попасть в нос и добраться до рецепторов. А для этого вещество должно быть летучим и иметь молекулярную структуру. Металлы нелетучи (за исключением ртути) и не имеют молекулярной структуры – вместо этого у них металлическая кристаллическая решетка. Еще раз делаем категорический вывод: **МЕТАЛЛЫ НЕ МОГУТ ПАХНУТЬ** и точка.

Но ведь всем известно, что **у предметов из металла реально есть характерный запах!** Например, металлом пахнут монеты, ключи, ложки, дверные ручки... то есть металлические предметы, которые находятся **в контакте с кожей человека**. В этом и кроется секрет «металлического» запаха – за него отвечают вступающие в контакт с металлом **жиры (липиды) человеческой кожи**. Так что **запах металла – это иллюзия, на самом деле мы ощущаем запах собственного тела**.

Был проведен эксперимент с добровольцами по распознаванию «запаха металла». Добровольцы моментально узнали «запах металла» при контакте рук с металлическим железом или раствором ионов Fe^{2+} . При этом контакт рук с раствором ионов Fe^{3+} не вызывал запаха:

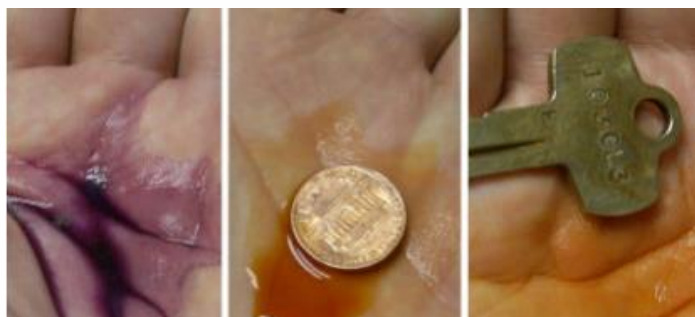
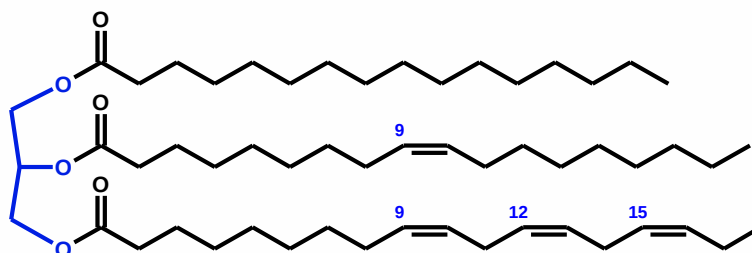


Фото из статьи D. Glindermann, A. Dietrich, H/ Staerk, P. Kuschik «The Two Odors of Iron when Touched or Pickled: (Skin) Carbonyl Compounds and Organophosphines». Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V.45. P.7006.

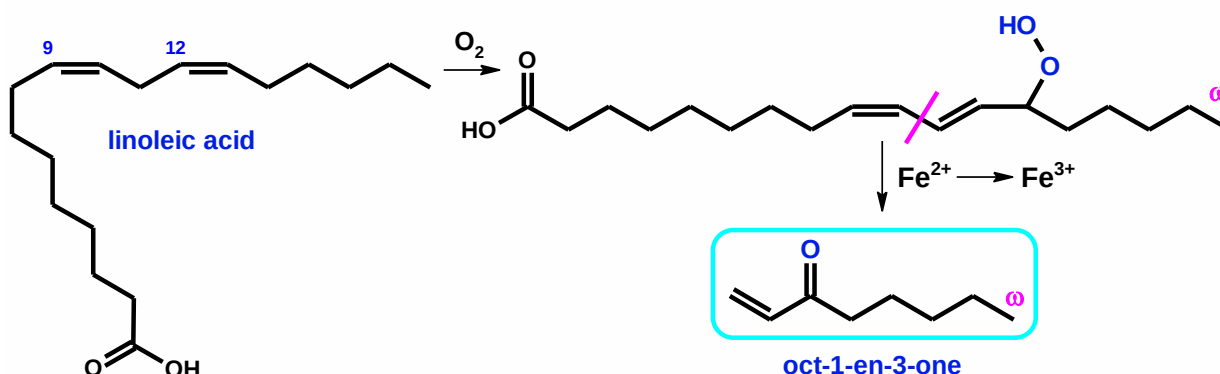
Хромато-масс-спектрометрия показала, что на кожных покровах добровольцев, контактировавших с металлическим железом Fe^0 или ионами Fe^{2+} , содержится целый «букет» органических веществ, ответственных за «металлический» запах. Как же они образуются?

Липиды по строению являются триглицеридами – то есть сложными эфирами трехатомного спирта **глицерина** и трех остатков **жирных кислот**. Ниже приведен пример триглицерида с остатками (сверху вниз) **пальмитиновой, олеиновой** и **α -линоленовой кислот**:



«**Металлический**» запах возникает следующим образом.

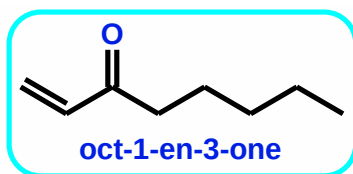
1. Под действием УФ-облучения или ферментов **липоксигеназ** (или **оксидоредуктаз**) жирные кислоты липидов окисляются кислородом воздуха до **перекисей жирных кислот**.
2. Железные предметы подвергаются коррозии с образованием катионов Fe^{2+} .
3. **Перекиси кислот** разлагаются под действием ионов Fe^{2+} (которые при этом окисляются до инертных к перекисям ионов Fe^{3+}) в интенсивно пахнущие **альдегиды** и **кетоны**. Незаметной для глаза коррозии железного изделия под воздействием влаги кожи оказывается достаточно для генерации необходимого количества ионов Fe^{2+} , чтобы мы могли ощутить запах.



Аналогичным образом объясняется и **запах «ржавой воды»** из старых железных труб: частички органики реагируют с ржавчиной с образованием пахучих соединений.

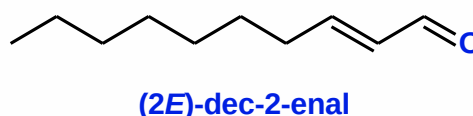
Вещества, отвечающие за «металлический» запах – это **непредельные альдегиды и кетоны** (в основном сопряженные). **Ключевым компонентом** «запаха металла» является **1-октен-3-он** (**амилвинилкетон**) с сильным грибным и «металлическим» запахом. За ним следуют **деканаль** (с запахом цедры апельсина и цветочными нотами) и **нонаналь** (с «жирным» запахом с нотами фруктов).

У **1-октен-3-она** (**амилвинилкетона**) сильный землисто-грибной «металлический» запах с оттенком свежей речной рыбы. В парфюмерии этот кетон используют для создания «грибной» ноты. Чувствительность к запаху **1-октен-3-она** у человека чрезвычайно высока (порог обоняния 50 нг/м^3) – вероятно, из-за того, что данное вещество выделяется также при попадании на кожу крови (то есть создает «запах крови», см. далее).



Интенсивный запах непредельных альдегидов всем хорошо знаком. Например, характерный запах зелени **кориандра** (кинзы, *Coriandrum sativum*) определяют сопряженные непредельные альдегиды **(E)-2-деценаль (C10)**, **(E)-2-додеценаль (C12)**, **(E)-2-тетрадеценаль (C14)** и другие. Похожие вещества используют в качестве химического оружия некоторые насекомые. Например, в секрете **зеленого клопа** (щитника древесного, *Palomena prasina*) были обнаружены тот же **(E)-2-деценаль** и его более лёгкий гомолог **(E)-2-октеналь (C8)**.

Так что да, пресловутая **кинза действительно пахнет «раздавленным клопом»**:



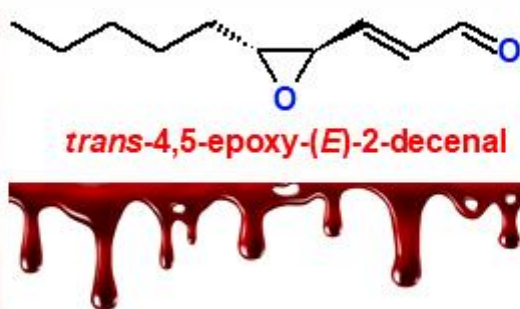
Одним из самых известных «металлических» запахов является **запах крови**.

Почему у **крови** «металлический» запах

В ходе эволюции животные приобрели сверхчувствительность к запаху крови; хищники способны улавливать его на колоссальных расстояниях.

Характерный «металлический» запах крови вызван присутствием в ней **ионов Fe^{2+}** в составе **кровяного белка гемоглобина**. При попадании крови на кожу ионы железа (из гемоглобина крови) запускают реакции образования пахучих соединений из **жирных кислот** (входящих в состав липидов кожи) – такие же, как были рассмотрены выше для объяснения появления «металлического» запаха.

В результате исследований выяснилось, что ключевым компонентом запаха крови является **транс-4,5-эпокси-(E)-2-деценаль (E2D, эпоксид транс-деценала)**, к которому приклеилось название «**кровяной альдегид**».



Впервые **E2D** выделили в 2014 году. Чувствительность **человека** к запаху этого соединения поражает: мы ощущаем его при разбавлении до 0,08-0,3 части на триллион (для сравнения: большинство пахучих веществ ощущаются нами начиная с концентраций 1 к миллиарду, а иногда и к миллиону).

Страшно даже представить, что будет, если добавить «кровяной альдегид» в парфюмерную композицию, надушиться и пойти поплавать в море!

Акула

Акула — хищная рыба, которая чувствует кровь на расстоянии до 5 километров. Ты только порезался бритвой, а акула уже вызвала такси.



vk.com/just_wiki
КОРОЧЕ, ВИКИПЕДИЯ



Стоит отметить, что запах крови формирует целый спектр веществ, присутствующих в ней. Однако **E2D** уникален тем, что в одиночку запускает то же поведение у хищников и их добычи (жертв), что и сама кровь. Действие **E2D** проверили на кровососущих мухах, мышах, хищных млекопитающих и людях. **E2D** оказался уникальным соединением, имеющим противоположные функции: у **жертв** (мышей и людей) он вызывает активную реакцию избегания, тогда как у **хищников** (волков, тигров, диких собак) и **кровососущих насекомых**, наоборот — активное притяжение. Получается, что **E2D** — это универсальный химический сигнал, стимулирующий сближение и избегание в паре хищник-жертва, причем у таксономически далеких видов!

По-видимому, реакция **избегания** на «кровавый альдегид» у **человека** является видовым наследием, оставшимся с не таких уж и далеких времен — когда человек был не «царем природы», а всего лишь добычей хищных млекопитающих.

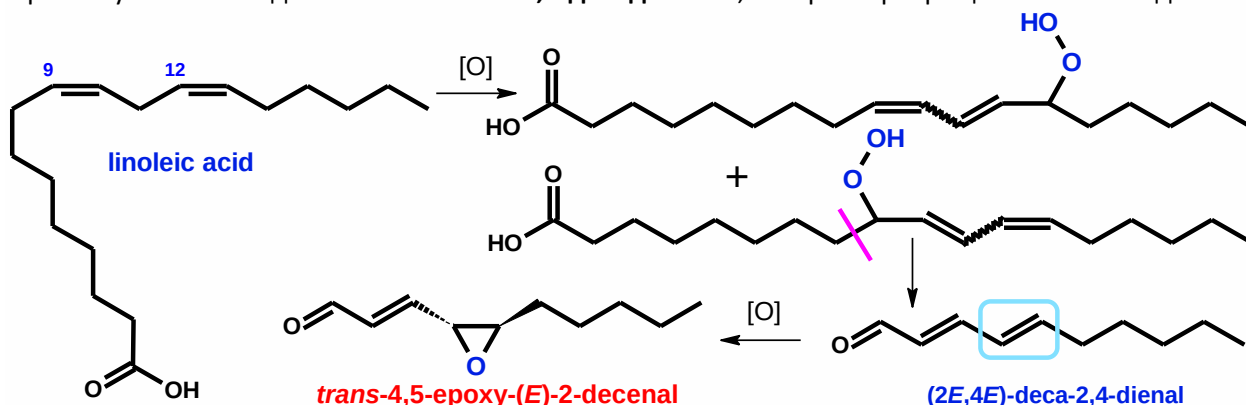
Способность человека чувствовать «запах металла», вероятно, также сложилась эволюционно и связана с запахом крови. Ориентируясь на этот запах, наши предки выслеживали раненых жертв или членов племени.



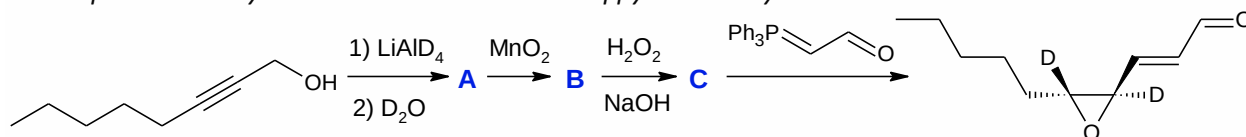
Дикие африканские собаки соревнуются за бревно, пропитанное **E2D**. Фотот из статьи "Odor that smells like blood: Single component powerful trigger for large carnivores". Physorg. 2014.

Синтез *транс*-4,5-эпокси-(*E*)-2-деценаля (**E2D**) в природе

«Кровавый альдегид» образуется из продуктов автоокисления **линолевой кислоты** — 13-гидроперокси-9,11-октадекадиеновой и 9-гидроперокси-10,12-октадекадиеновой кислот. Промежуточным соединением является **2,4-декадиеналь**, который превращается в эпоксид:



Задача 2. Для научных исследований был синтезирован дейтерированный аналог «кровавого альдегида» – [4,5-D₂]-транс-4,5-эпокси-(E)-2-деценаль. Исходным веществом служил коммерчески доступный 2-октин-1-ол. Расшифруйте схему синтеза.



Ответ. Восстановление тройной C≡C связи дейтерированным литийалюмогидридом (с последующим дейтеролизом) приводит к *транс*-алкену. Селективное окисление OH группы и последующее эпоксидирование перекисью водорода в щелочной среде дает [2,3-D₂]-транс-2,3-эпоксиоктаналь. Для удлинения цепи была использована реакция Виттига:

