

Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Preddiplomski studij kemije

Marina Momčilov

TERPENI U INDUSTRIJI PARFEMA

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji

Komentor: doc. dr. sc. Dajana Gašo-Sokač

Osijek, 2017.

Sažetak

Terpeni su najviše zastupljeni kemijski spojevi u industriji parfema i najveći dio mirisnih spojeva čine upravo terpeni. Ovaj rad obrađuje terpene i spojeve koji su dobiveni iz njih a koji se koriste u parfemima ili proizvodima za svakodnevnu upotrebu u koje se dodaju parfemi kako bi se poboljšao njihov miris. U uvodu je opisana uloga terpena u biljkama, fizikalna i kemijska svojstva terpena te njihova upotreba u proizvodima koje svakodnevno koristimo, od kojih su najvažniji parfemi i proizvodi koji ih sadrže. Terpeni se pojavljuju u prirodi te je objašnjena njihova biosinteza i metode izolacije iz prirodnih izvora. Kako je izolacija prirodnih parfemskih sastojaka često komplicirana i ekonomski neisplativa, pojavila se potreba za njihovom sintezom. Zahvaljujući uspješnoj sintezi terpena i drugih mirisnih kemijskih spojeva, parfemi su postali široko dostupni. U radu je poseban naglasak na terpenima, kao i kemijskim spojevima dobivenima iz njih, koji su važni za industriju parfema. Terpeni su podijeljeni u osnovne skupine, navedeni su najvažniji predstavnici svake skupine i reakcije pomoću kojih se dobivaju. Na kraju rada je osvrt o utjecaju parfemskih sastojaka, uključujući i terpene, na ljudsko zdravlje.

Ključne riječi: terpeni, parfemi, miris, biljke, biosinteza, izolacija, sinteza, sastojci, sirovine, industrija, zdravlje

Abstract

Terpenes are the most widely distributed chemical compounds in the perfume industry and most of the fragrant compounds are terpenes exactly. This paper discusses all that is needed to know about terpenes or compounds derived from them, that are used in perfumes and products for everyday use with added perfumes in order to improve their odor. The introduction describes the role of terpenes in plants, physical and chemical properties of terpenes and their use in products we use every day, of which the most important are perfumes and products containing them. Terpenes occur in nature and their biosynthesis and methods of isolation from natural sources are explained. As the isolation of natural perfume ingredients is often complicated and economically inefficient, there was a need for their synthesis. Due to the successful synthesis of terpenes and other aromatic chemicals, perfumes have become widely available. In this paper is particular emphasis on terpenes, as well as the chemical compounds derived from them, which are important for the perfume industry. There are listed key terpenes, raw materials from which they are derived and the most important chemical reactions which lead to the final products. Terpenes are divided into main groups, there are listed the most important representatives of each group and the chemical reactions from which they are derived. At the end of the paper there is review about the impact of perfume ingredients, including terpenes, on human health.

Keywords: terpenes, perfumes, odor, plants, biosynthesis, isolation, synthesis, ingredients, raw materials, industry, health

Sadržaj

Uvod.....	4
1. Biosinteza terpena.....	5
2. Izolacija prirodnih parfemskih sastojaka.....	9
2.1. Prešanje.....	9
2.2. Destilacija.....	10
2.3. Ekstrakcija otapalom.....	11
3. Od prirodnih do sintetičkih parfemskih sastojaka.....	13
4. Parfemski sastojci dobiveni iz terpena.....	15
4.1. Pet ključnih terpena.....	16
4.1.1. Sirovine iz kojih se dobivaju terpeni.....	17
4.1.2. Piroliza pinena.....	18
4.1.3. Piroliza pinana.....	19
4.1.4. Claisenova pregradnja.....	20
4.2. Hemiterpeni.....	21
4.3. Aciklički monoterpeni.....	22
4.4. Ciklički monoterpeni.....	24
4.4.1. Mentol.....	26
4.5. Biciklički monoterpeni.....	28
4.6. Seskviterpeni.....	29
4.6.1. Cedar.....	30
4.6.2. Sandalovo drvo.....	31
4.7. Diterpeni.....	32
5. Sigurnost i toksikologija parfema.....	32
Zaključak.....	34
Literatura.....	34

Uvod

Metaboliti su međuprodukti i produkti metabolizma, najčešće su to male molekule. Primarni metaboliti direktno sudjeluju u normalnom rastu, razvoju i reprodukciji. Sekundarni metaboliti nisu direktno obuhvaćeni tim procesima, ali obično imaju važnu funkciju. Primarni metaboliti kao što su fitosteroli, kiseline, lipidi, nukleotidi, aminokiseline i organske kiseline, nađeni su u svim biljkama i imaju metaboličku ulogu. Procesi primarnog metabolizma se odvijaju istim mehanizmima u svim stanicama i ovim procesima nastaju, transformiraju se i razgrađuju osnovni gradivni spojevi koji osiguravaju energiju za rast, razvoj, funkcioniranje i razmnožavanje: šećeri, masti i bjelančevine. Biljke proizvode ogroman broj raznolikih organskih spojeva, od kojih veliki dio ne sudjeluje direktno u rastu i razvoju. Takve supstance nazivamo sekundarnim metabolitima i one nastaju u specijaliziranim stanicama, u određenoj fazi rasta. U sekundarne biljne metabolite ubrajaju se, između ostalih, organske kiseline, fenolni spojevi (fenolni glikozidi, fenolne kiseline, lignani, kumarini, hormoni, ksantoni, kinoni i tanini), terpeni, iridoidi, hlapiva ulja, steroidni spojevi, saponini, alkaloidi, spojevi koji sadrže sumpor. Funkcije svih sekundarnih metabolita nisu u potpunosti poznate stoga su i danas predmet brojnih istraživanja.

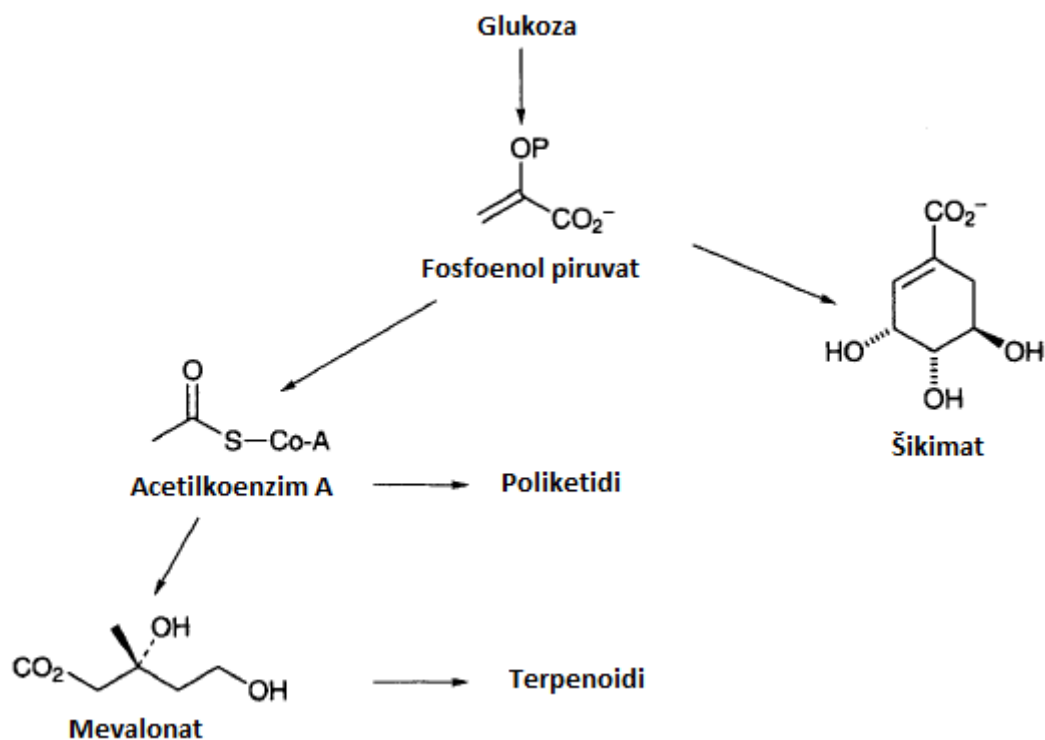
Terpeni su velika grupa prirodnih spojeva opće formule $(C_5H_8)_n$, a ubrajaju se u sekundarne metabolite biljaka. S obzirom na funkcijske skupine terpene uglavnom čine ugljikovodici, alkoholi i njihovi glikozidi, eteri, aldehidi, ketoni, karboksilne kiseline i esteri.. Znanstveno su i tehnički vrlo važni, mnogi su važni u medicini i uvelike se rabe u parfemima, kozmetici te kao dodaci hrani (začini). Terpenoidi su velika i raznovrsna klasa organskih spojeva koji su slični terpenima. Terpenoidima se mogu smatrati terpeni kod kojih su metilne skupine pomaknute ili uklonjene, ili su dodani atomi kisika. Ponekad se pojam *terpen* koristi u širem smislu, tako da obuhvaća i terpenoide. Terpenoidi također doprinose karakterističnim mirisima eteričnih ulja. Farmaceutska industrija i industrija parfema često koriste prirodu kao izvor inspiracije. Mnogi parfemi i parfemski sastojci su, u manjoj ili većoj mjeri, po uzoru na one u prirodi. Parfem je mješavina mirisnih tvari, uglavnom eteričnih ulja, i otapala, najčešće alkohola. Mirisni spojevi koji čine parfem mogu biti proizvedeni sintetski ili se mogu izolirati iz biljnih ili životinjskih

izvora. Eterična ulja, najčešći sastojci parfema, sastoje se najviše od terpena koji su zaslužni za njihov ugodan miris.

1. Biosinteza terpena

Sirovine koje se koriste za proizvodnju parfema su uglavnom sekundarni metaboliti, iako su neke sirovine dobivene i iz primarnih metabolita procesima razgradnje. Četiri su skupine sekundarnih metabolita važne kao izvor parfemskih sastojaka, a nabrojane su po važnosti: terpenoidi, derivati šikiminske kiseline, poliketidi i alkaloidi.

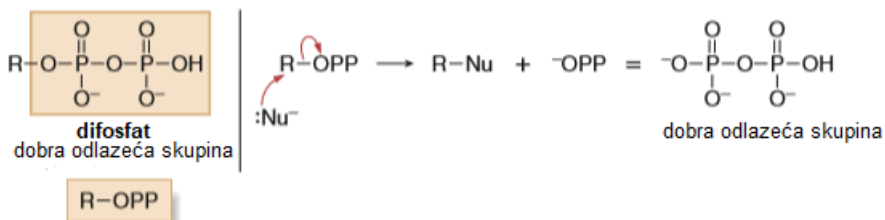
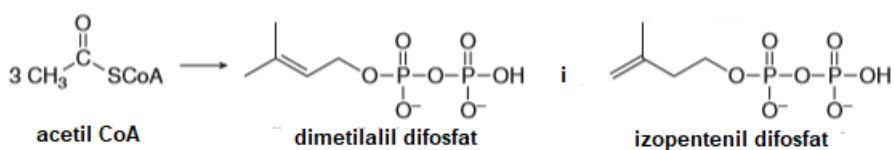
Terpenoidi, šikimati i poliketidi se sintetiziraju iz glukoze (*Slika 1.*; slovo P predstavlja jednu fosfatnu skupinu). Važno je razumjeti biosintetske puteve nastanka prirodnih spojeva koji su prisutni u parfemima kako bi se lakše identificirale osnovne strukturne karakteristike i mogli sintetizirati novi spojevi sa sličnim svojstvima, odnosno sličnih mirisa.



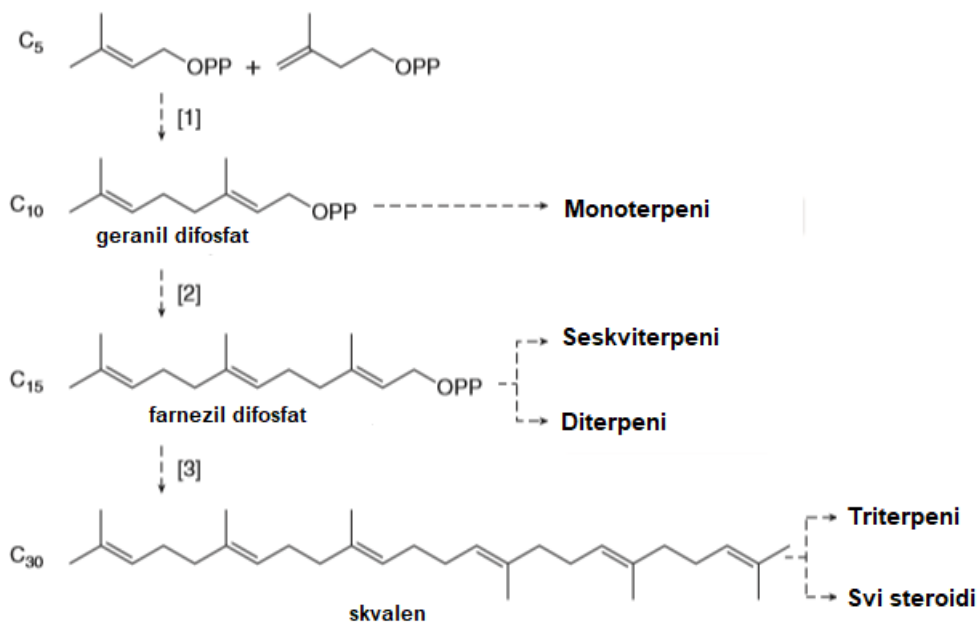
Slika 1. Sekundarni metaboliti biljaka nastali iz glukoze

Zelene biljke i fotosintetske alge sintetiziraju glukoze iz ugljikovog dioksida i vode pomoću sunčeve svjetlosti kao izvora energije u procesu fotosinteze. Glukoza se razlaže i nastaje enolni oblik. Glukoze mogu razgraditi koje su je stvorile ili neka druga vrsta koja jede tu biljku, kako bi nastao enolni oblik pirogroždane kiseline, u kojem je enolna hidroksilna skupina zaštićena nastajanjem fosfatnog estera. Jednim metaboličkim putem nastaje šikiminska kiselina iz fosfoenol piruvata, a drugi ga pretvara u acetyl koenzim A. Tiol u acetyl koenzimu A ima ulogu aktivirajuće skupine kao i učinkovite odlazeće skupine, što olakšava aldolne reakcije kojima nastaju dugolančani spojevi u kojima svaki drugi atom ugljika u nekom trenutku postoji kao keton. Kondenzacija tih lanaca dovodi do nastanka poliketida. Acetyl koenzim A se također može iskoristiti za sintezu mevalonske kiseline, predkursora za terpenoide.

Početni spojevi za biosintezu terpena



Biosinteza terpena

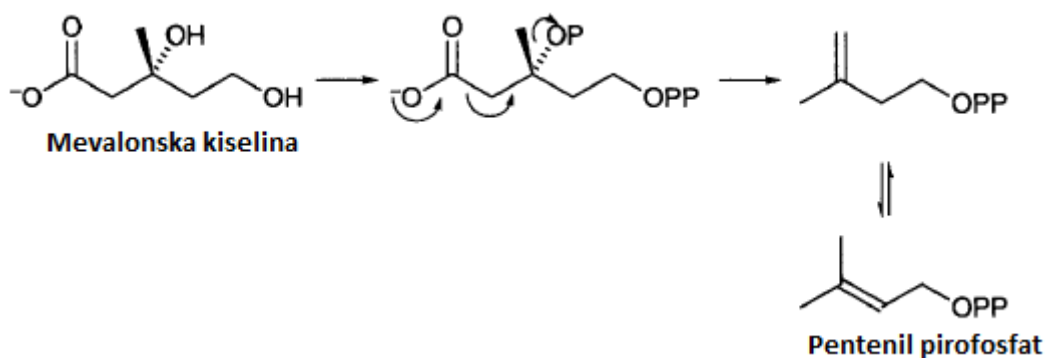


Slika 2. Sažeti prikaz biosinteze terpena

Terpeni su jednostavni lipidi sastavljeni od izoprenskih (2-metil-butadien) jedinica. U industriji parfema pojam terpen se često pogrešno koristi kao kraći naziv za monoterenske ugljikovodike. Međutim, pojam uključuje sve spojeve izvedene iz dvije izoprenske jedinice iz kojih nastaje kostur od 10 ugljikovih atoma, ali se ne odnosi samo na ove spojeve. Imena ostalih terpena prikazani su u tablici 1.

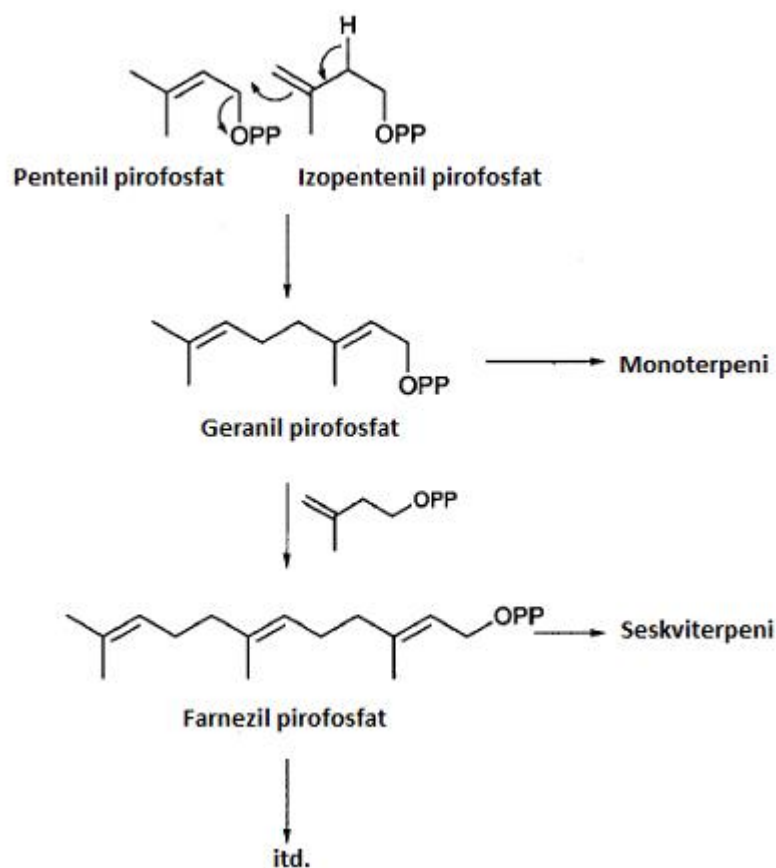
Tablica 1. Klasifikacija terpena

Naziv	Broj izoprenskih jedinica	Broj ugljikovih atoma
Hemiterpeni	1	5
Monoterpeni	2	10
Seskviterpeni	3	15
Diterpeni	4	20
Sesterterpeni	5	25
Triterpeni	6	30
Karoteni	8	40

**Slika 3.** Nastajanje pentenil pirofosfata iz mevalonske kiseline

Slika 3 prikazuje kako se kroz fosforilaciju, eliminaciju i dekarboksilaciju mevalonska kiselina prevodi u izopentenil pirofosfat, koji se može enzimski izomerizirati u pentenil pirofosfat. Spajanjem ova dva izomera nastaje geranil pirofosfat, kao što je prikazano na slici 4. Daljnjom adicijom molekula izopentenil pirofosfata nastaje farnezil pirofosfat. Ove kondenzirane jedinice zatim daju monoterpene i seskviterpene. Daljnje dodavanje jedinica izopentenil pirofosfata, na isti način, dovodi do nastanka viših terpena. Reakcije prikazane na slici 4 dovode do glava-rep spajanja, gdje je "glava" jedne izoprenske jedinice spojena na "rep" druge. To je daleko najčešći način spajanja izoprenskih jedinica, iako se događaju i rep-rep spajanja, najbolji primjer je rep-rep spajanje dva geranilgeranil pirofosfata kojim nastaju skvalen i karoteni. Terpenski pirofosfati podliježu reakcijama ciklizacije pod utjecajem odgovarajućih enzima. Drugi enzimi zatim provode daljnje kemijske konverzije na terpenima, kao što su reakcije oksidacije. To dovodi do širokog niza složenih struktura, konačna struktura ovisi o

točnoj prirodi enzimskih reakcija koje su uključene. Budući da su enzimi često jedinstveni za jednu vrstu, terpene (i naravno, druge metabolite također) koje biljka proizvede botaničari mogu iskoristiti da ju klasificiraju. Takva klasifikacija biljaka se naziva kemotaksonomija.



Slika 4. Nastajanje terpena glava-rep adicijom molekula izopentenil pirofosfata

2. Izolacija prirodnih parfemskih sastojaka

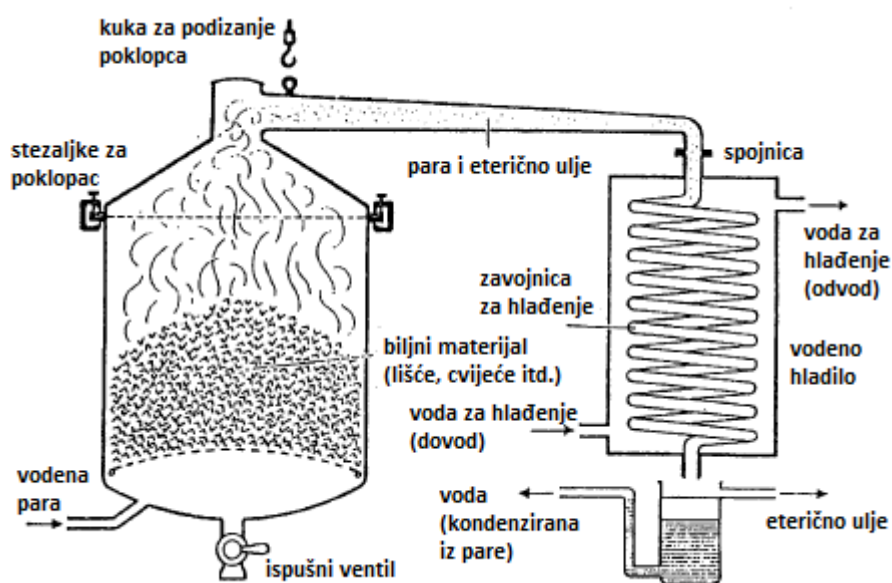
Metode koje se koriste za izolaciju parfemskih sastojaka iz njihovih prirodnih izvora su se promijenile s vremenom kako je tehnologija općenito napredovala. Međutim, i stare i nove metode se mogu podijeliti u tri osnovne skupine: prešanje, destilacija i ekstrakcija otapalom.

2.1. Prešanje

Prešanje je najjednostavnija od tri tehnike. Ako su mirisne tvari izbačene iz prirodnog izvora pomoću fizičkog pritiska, postupak se naziva prešanje, a produkt se naziva prešano ulje. Ako se istisne komad narančine kore, žlijezde koje sadrže ulje pucaju i izbacuju fini mlaz narančinog ulja. Mnoga komercijalno dostupna ulja citrusa se pripravlja na ovakav način.

2.2. Destilacija

Destilacija parfemskih sastojaka iz njihovih prirodnih izvora može se obaviti na tri načina: suhom destilacijom, destilacijom vodenom parom i hidrodifuzijom. Suha destilacija uključuje visoku temperaturu, tako da se toplina (u većini slučajeva je to izravno plamen) dovodi na površinu posude koja sadrži biljni materijal. Ova tehnika je uglavnom rezervirana za ulja s najvišim temperaturama vrelišta, obično ona koja su dobivena od drveta, jer su visoke temperature neophodne kako bi isparile njihove kemijske komponente. Ulja iz kore kleke (borovice) i breze su najvažnija ulja dobivena suhom destilacijom. Katranska ulja kleke i breze sadrže prepoznatljive, spaljene, dimaste note kao rezultat pirolize biljnog materijala. U destilaciji vodenom parom, voda ili para se dodaju u lonac za destilaciju i ulja se destiliraju zajedno sa vodenom parom. Ulje se odvaja od vode pomoću tikvice za destilaciju koja ih razdvaja na osnovi njihove različite gustoće. Slika 5 prikazuje jednostavan shematski prikaz postrojenja za destilaciju.



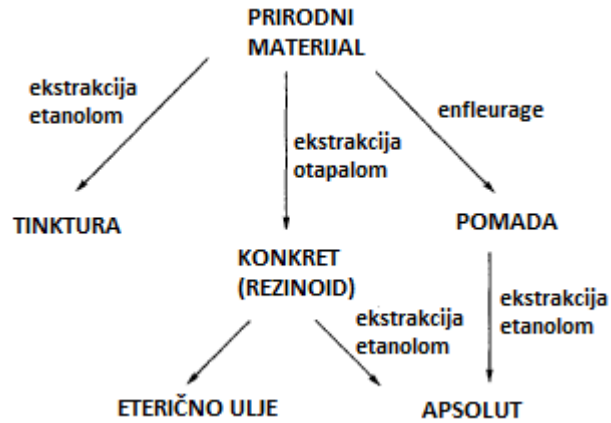
Slika 5. Shematski prikaz postrojenja za destilaciju

Vodeni produkt koji se izluči zajedno s uljem naziva se hidrolat. To je u većini slučajeva nusprodukt koji se odbacuje ili se ponovno destilira. Hidrolat dobiven iz ruže je drugačiji. Ružino ulje je djelomično topljivo u vodi pa se "ružina vodica" zadrži kao parfemski sastojak ili kao aroma. Prisutnost vode u posudi za vrijeme destilacije parom ograničava temperaturu procesa na 100 °C. To znači da se javlja mnogo manje raspadanja produkta u odnosu na suhu destilaciju. Međutim, nešto raspadanja se ipak dogodi. Na primjer, tercijarni alkoholi prisutni u biljci često dehidriraju i destiliraju u obliku odgovarajućih ugljikovodika. Hidrodifuzija je relativno nova tehnika, to je u osnovi oblik parne destilacije. Međutim, to je parna destilacija koja se provodi "naopako" jer se para uvodi na vrhu posude a voda i ulje se izdvajaju kao tekućine na dnu.

Parfemski materijali dobiveni na ovaj način se nazivaju eterična ulja. Tako, primjerice, ulje dobiveno parnom destilacijom lavande je poznato kao eterično ulje lavande ili lavandino ulje. Ponekad se monoterpeni ugljikovodici uklanjaju iz ulja destilacijom ili ekstrakcijom s otapalom kako bi se dobio intenzivniji miris u produktu. Postupak je poznat kao deterpenacija i produkt se naziva bezterpensko ulje. To je, naravno, pogrešan naziv jer je, na primjer, glavni sastojak bezterpenskog eteričnog ulja lavande linalil acetat, monoterpen.

2.3. Ekstrakcija otapalom

Slika 6 sažeto prikazuje različite moguće postupke koji uključuju otapalo za ekstrakciju za dobivanje parfemskih sastojaka. Postupci su napisani malim slovima, a tehnički nazivi za različite produkte su napisani velikim slovima.



Slika 6. Postupci izolacije biljnog materijala koji uključuju ekstrakciju

Ekstrakcija etanolom se ne koristi često za biljni materijal zbog visokog udjela vode u usporedbi s uljem u biljci, mahune vanilije su važan izuzetak. To je još važnije s materijalima kao što je ambra (ambergris). Spermasti kit proizvodi triterpen poznat kao ambrein u svom probavnom traktu. On se izlučuje u more i izlaganjem slanoj vodi, zraku i suncu prolazi kroz složenu seriju reakcija razgradnje koje proizvode materijal poznat kao ambra. Ova voštana tvar se može pronaći kako pluta u moru ili izbačena na plažama. Ekstrakcijom s etanolom proizvodi se tinktura ambre.

Enfleurage („anfljoraž“) je tehnika korištena od strane drevnih Egipćana za ekstrakciju parfemskih sastojaka iz biljnog materijala i izlučevina (vidi [3]). Njegova upotreba se nastavila sve do dvadesetog stoljeća ali sada nema nikakav komercijalni značaj. U *enfleurage* tehnici, prirodni materijal dovodi u bliski kontakt s pročišćenom masti, najčešće svinjskom. Za cvijeće, na primjer, latice su prešane u tanku podlogu od masti. Parfemska ulja difundiraju u mast s vremenom, a zatim se mast tali i cijela smjesa se filtrira kako bi se uklonila kruta tvar. Kada se mast ohladi, nastaje pomada. Iako pomada sadrži mirisnu tvar biljke, to nije njihov najpovoljniji oblik. Koncentracija mirisnih tvari je relativno niska i mast nije materijal koji je lagan za rukovanje koji, osim toga, užegne. Drevni Egipćani su izravno koristili pomade ali u novije vrijeme je postala uobičajena ekstrakcija masti s etanolom. Mirisna ulja su topljiva u alkoholu zbog njihovog stupnja oksigenacije. Mast koja se koristi u ekstrakciji i sve masti i voskovi ekstrahirani iz biljke zajedno sa uljem su netopljivi u etanolu pa se tako mogu odvojiti od ulja. Uklanjanje etanola destilacijom daje ono što je poznato kao apsolut.

Najvažnija tehnika ekstrakcije danas je jednostavna ekstrakcija otapalom. Tradicionalno otapalo za ekstrakciju je bio benzen, ali su ga naslijedila druga otapala zbog zabrinutosti

oko mogućeg toksičnog djelovanja benzena na one koji rade s njim. Petrol eter, aceton, heksan i etil acetat, zajedno s njihovim različitim kombinacijama, su tipična otapala koja se koriste za ekstrakciju. U posljednje vrijeme došlo je do velikog interesa za primjenu ugljičnog dioksida kao otapala za ekstrakciju. Postupak se obično naziva ekstrakcija superkritičnim ugljikovim dioksidom ali zapravo, tlak koji se primjenjuje je uglavnom ispod kritičnog tlaka, a medij za ekstrakciju je subkritični tekući ugljikov dioksid. Tlak potreban za ukapljivanje ugljičnog dioksida na sobnoj temperaturi je i dalje značajan, a samim time je i potrebna oprema skupa. To se odražava u troškovima proizvedenih ulja, ali ugljični dioksid ima prednost da ga je lako ukloniti i nema zabrinutosti oko razine ostataka otapala (netoksičan). Nakon uklanjanja otapala dobivamo čvrsti produkt koji se naziva konkret (ako se radi o biljnom materijalu) ili rezinoid (ako se radi o mirisnim gumama i smolama). Konkreti i rezinoidi osim mirisnih molekula, sadrže druge lipofilne spojeve, poput voskova. Čvrsti produkt se može ekstrahirati s etanolom da bi se dobio apsolut ili destilirati kako bi se dobilo eterično ulje. S nekim osobito viskoznim konkretima, kao što su mahovine, je uobičajeno da se konkreti otope u otapalu visokog vrelišta, kao što je bis-2-etilheksil-ftalat, i zatim se produkt destilira zajedno s tim otapalom.

Cijena dobivenih ulja ovisi o različitim faktorima, kao što su jednostavnost uzgoja, jednostavnost ekstrakcije i iskoristivost, odnosno volumen ulja koji se može dobiti iz prirodne sirovine.

3. Od prirodnih do sintetičkih parfemskih sastojaka

Do sredine devetnaestog stoljeća, parfemi su uglavnom za osobnu primjenu i upotreba je bila ograničena uglavnom na najbogatije slojeve društva zbog troškova proizvodnje prirodnih materijala potrebnih za sastojke. Razvoj organske kemije u devetnaestom stoljeću počeo je sintetičke kemikalije činiti dostupnima i njihova primjena u mirisima je počela rasti. Uključivanje sintetike u parfemima dobilo je ogroman poticaj 1921. godine kada je Coco Chanel lansirala svoj slavni parfem, *No 5*. *Chanel No5* je dobio svoj jedinstven karakter uključivanjem sintetičkih alifatskih aldehida, posebno 2-metilundekanal. Uspjeh ovog parfema je inspirirao druge parfemske kuće da eksperimentiraju sa sintetičkim materijalima i moderno doba parfumerije je rođeno.

Sintetički materijali su jeftiniji za proizvodnju od prirodnih materijala i tako su parfemi postali dostupni svima. Nadalje, mogu se proizvesti „izdržljivije“ molekule koje mogu preživjeti u kiselim, bazičnim, čak i oksidirajućim medijima. Prema tome, postalo je moguće staviti parfem u proizvode za kućanstvo u kojima se prirodna ulja ne mogu koristiti zbog razgradnje njihovih komponenti i posljedične promjene mirisa i boje. Mnoge od komponenti prirodnih ulja ne mogu preživjeti u proizvodima kao što su izbjeljivači, deterdženti za pranje rublja, pa čak i sapuni. Na primjer, glavni sastojak ulja jasmína je benzil-acetat, koji hidrolizira u svim ovim proizvodima zbog njihovog visokog pH (13-14, 10-11 i 9-10), a također je osjetljiv i na oksidanse prisutne u prva dva. Indol prisutan u jasminu uzrokuje gubitak boje sapuna. Otkriće i primjena sintetičkih mirisnih materijala krajem devetnaestog i tijekom dvadesetog stoljeća je stoga važan događaj u povijesti industrije. Danas se mirisi mogu koristiti u svim proizvodima široke potrošnje proizvedenima za osobnu upotrebu i kućanstvo i mogu ih priuštiti svi.

Komponente eteričnog ulja mogu se svrstati u tri skupine. Neke komponente malo doprinose mirisu ili ne doprinose uopće, ali mogu poslužiti u druge svrhe. Na primjer, mogu biti fiksativi. Komponente u drugoj skupini doprinose mirisu i imaju važnu ulogu u formiranju cjelokupnog mirisa ulja, ali zasebno njihov miris naizgled nije povezan sa mirisom eteričnog ulja. Treća skupina spojeva su oni koji utječu na glavne karakteristike. To su tvari koje daju karakterističan miris ulju i njihov izolirani miris se odmah može povezati sa mirisom ulja. Prirodno eterično ulje, naravno, ima mnogo kompleksniji miris nego njegovi sintetički analozi, od kojih neki mogu biti bolje, a neki lošije kvalitete. Prirodna eterična ulja, zbog velike cijene većine njih, nisu u širokoj upotrebi. Na primjer, cijena prirodnog ulja jasmína je 3000-5000 £ (oko 25000-45000 kn) po kilogramu, materijali identični prirodnom imaju otprilike jednu desetinu ove cijene, dok je cijena jednostavnijih analoga za još jedan red veličine manja ili još manja od toga. Svi ovi materijali se koriste u mirisima ali postoji povezanost između cijene i njihove proizvedene količine. Očigledno je da se jeftiniji materijal više koristi. Apsolut jasmína se može koristiti u većoj količini jedino u skupljim, finijim parfemima, dok je njegov sintetički analog 2-heptilciklopentanon dovoljno jeftin da se koristi u većini parfema, uključujući i one jeftinije za upotrebu u deterdžentima i sredstvima za čišćenje. U početku su se mirisni kemijski spojevi otkrivali uglavnom slučajno. Kako su se poboljšavale tehnike izolacije, karakterizacije i sinteze organskih spojeva, tako je potraga za novim mirisnim materijalima postala više strukturirana. Industrija parfema

slijedi isti put kao farmaceutska industrija. Prvi korak je identificirati prirodne materijale. Prema tome, kemijske komponente prirodnih ulja se odvajaju destilacijom i/ili kromatografijom i njihove strukture se utvrđuju kemijskom analizom i/ili spektroskopijom. Nakon što je identificirana struktura odoranta, sljedeći zadatak je sintetizirati uzorak koji je identičan njemu. Sinteza služi kao konačni dokaz o ispravnom određivanju strukture, ali također omogućuje da se proizvede materijal bez oslanjanja na prirodni izvor. Međutim, prirodni materijali mogu sadržavati strukturna obilježja koja ih čine teškima za sintezu ili podložnima razgradnji u proizvodima u koje se dodaje parfem. Sljedeći korak je stoga sintetizirati materijale koji su strukturno bliski ali ne identični prirodnom. Posljedice promjene strukture materijala na miris i ostala svojstva se zatim mogu proučavati i dalje se sintetiziraju analozi da se dobije optimalna ravnoteža mirisa, performansi i cijene. Iskusni kemičari uzimaju u obzir ekonomski aspekt u razvijanju novih molekula jer znaju da materijal neće biti uspješan ako se ne može proizvesti po konkurentnoj cijeni.

4. Parfemski sastojci dobiveni iz terpena

Terpeni čine najveću skupinu prirodnih odoranta, tako da je za očekivati da oni čine i najveću skupinu sastojaka modernih parfema. U sastojcima parfema se pojavljuje tisuće različitih terpenskih struktura, i prirodnih i sintetičkih. Kemija terpena je toliko bogata i raznolika da je znatno pridonijela sveukupnom razumjevanju kemije. Kada su parfemski materijali u pitanju, najvažniji članovi terpenske obitelji su oksidirani monoterpeni. Terpenski ugljikovodici općenito imaju slabije mirise i koriste se uglavnom kao sirovine. Veće molekulske mase seskviterpena rezultiraju tome da imaju niži tlak para od monoterpena. Stoga su seskviterpeni prisutni u zraku iznad parfema pri nižim koncentracijama od monoterpena, a rezultat toga je da seskviterpeni moraju imati veći utjecaj na receptore u nosu kako bi se mogli detektirati. Stoga manji postotak seskviterpena ima upotrebljive mirise nego što je to slučaj kod monoterpena. Iz istog razloga, vrlo malo diterpena ili viših terpena imaju mirise. Međutim, seskviterpeni i viši terpeni koji imaju mirise su vrlo postojani jer njihova mala hlapljivost znači da sporije ispare iz parfema. Takvi materijali čine bazu parfema i služe također i da fiksiraju hlapljivije komponente. Spomenuto je kako se pojam terpen u industriji pogrešno koristi

specifično za monoterpenske ugljikovodike iako su terpeni zapravo svi spojevi čija se osnovna struktura sastoji od izoprenskih jedinica. Slično tome, za kemičara je geraniol E-3,7-dimetilokta-2,6-dien-1-ol a nerol je Z-3,7-dimetilokta-2,6-dien-1-ol, dok u parfemskoj industriji riječ geraniol obično podrazumijeva mješavinu oba izomera. Ovo je dobro znati jer se u različitoj literaturi mogu koristiti različiti izrazi, negdje se koriste kemijski ispravni nazivi, dok se drugdje mogu pronaći drugačiji nazivi koji mogu dovesti do pogrešnog razumijevanja. Tablica 2 prikazuje vrstu mirisa i godišnju potrošnju nekih od najviše proizvedenih terpenskih mirisnih sastojaka (vidi [1], str 54).

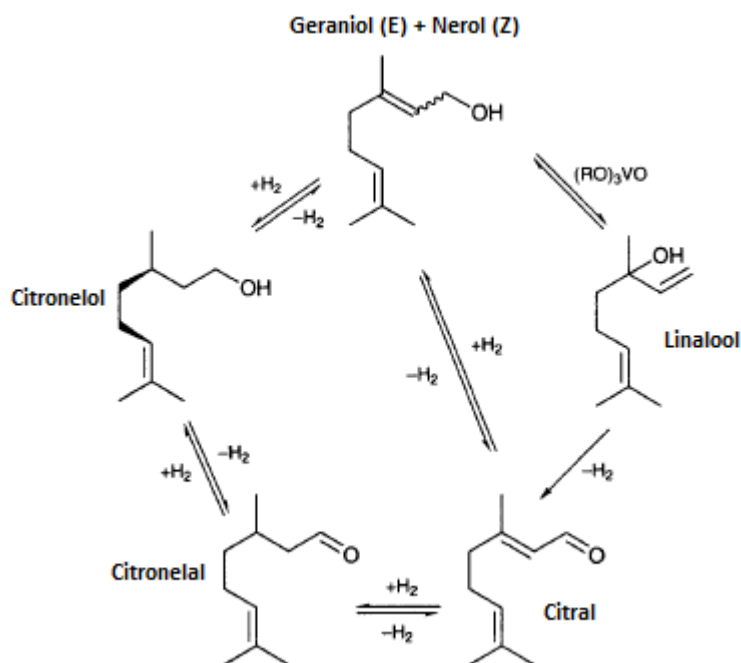
Tablica 2. Neki od najvažnijih terpenskih mirisnih materijala

Materijal	Miris	Prosječna godišnja potrošnja / tona
Amberlyn®/Ambrox®/Ambroxan®	Ambra	6
Karvon	Menta	600
Citronelol i esteri	Ruža	6000
Dihidromircenol	Citrusni, cvjetni	2000
Geraniol-nerol i esteri	Ruža	6000
Hidroksicitronelal	Đurđica	1000
Borneol/izoborneol i acetati	Bor	2000
Linalool	Cvjetni, drveni	4000
Linalil acetat	Voćni, cvjetni	3000
Mentol	Menta	5000
(Metil)iononi	Ljubičica	2000
α -terpineol i acetat	Bor	3000
Acetilirana cedrovina	Cedar	500

4.1. Pet ključnih terpena

Geraniol-nerol, linalool, citronelol, citronelal i citral su pet najvažnijih terpena što se tiče industrije parfema. Osim citrala, svi se koriste kao takvi u parfemima i njihovi alkoholi i esteri su posebno važni. Svi oni su ključni početni materijali za ostale terpene. Slika 7 prikazuje strukture ovih spojeva i kako oni mogu interkonvertirati

izomerizacijom, hidrogenacijom i oksidacijom. Mogućnost proizvodnje bilo kojeg od njih, dakle, otvara potencijal za proizvodnju svih njih, a time i čitavog niza drugih terpena.



Slika 7. Strukture pet najvažnijih terpena za industriju parfema i njihove interkonverzije

4.1.1. Sirovine iz kojih se dobivaju terpeni

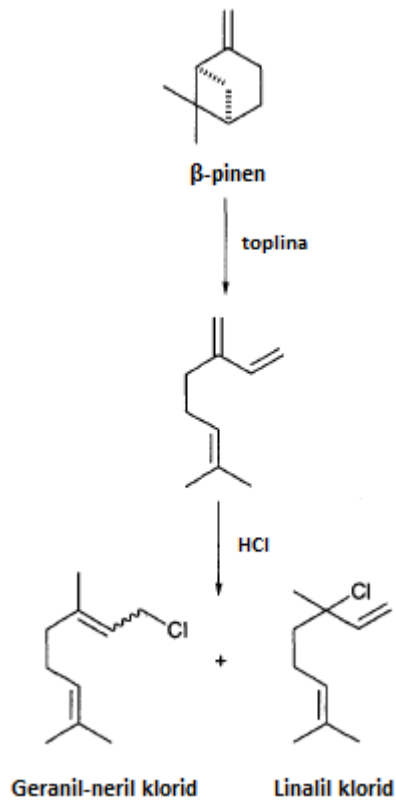
Proizvodnja najvažnijih sintetičkih terpena počinje od terpentina ili petrokemijskih izvora. Kada se meko drvo (bor, jela, smreka) pretvara u drvenjaču u procesu proizvodnje papira, tekućine netopljive u vodi koje su bile prisutne u njemu se oslobađaju, izdvoje se iz vode u proizvodnom pogonu i mogu se ukloniti. Ovaj materijal je poznat kao sirovi sulfatni terpentini (*crude sulfate turpentine*, CST). Frakcijska destilacija sirovog terpena sulfata daje brojne proizvode, od kojih su najviše zastupljeni pineni, a ostatak se naziva talovo ulje (ulje koje se sastoji od smolnih sastojaka izdvojenih tijekom sulfatnog postupka) i sadrži diterpene.

Terpentini izolirani iz procesa proizvodnje papira se nazivaju sulfatni terpeni a onaj koji se dobiva destilacijom smole iz živih stabala je poznat kao terpeničko ulje. Terpentini

je monoterpenska frakcija ulja bora i sadrži uglavnom α - i β -pinen, prisutnih u omjeru oko 7:3 (α : β), točan omjer ovisi o vrsti drveta iz koje se dobiva. Čisti α - i β -pineni se mogu dobiti frakcijskom destilacijom terpentina. Oni se mogu interkonvertirati katalitičkom izomerizacijom ali to dovodi do nastajanja ravnotežne smjese. Ravnoteža može biti pokrenut u jednom smjeru kontinuiranim uklanjanjem komponente nižeg vrelišta tijekom destilacije. Međutim, α -pinen ima niže vrelište a već se nalazi u većem omjeru. Kako bi se povećao prinos β -pinena, potrebno ih je fracionirati, izomerizirati α u β , ponovno fracionirati, izomerizirati α u β , i tako dalje. Ovo je očito skup proces s obzirom na utrošeno vrijeme i energiju. Kao rezultat tih faktora u vezi dostupnosti, β -pinen ima otprilike dvostruko veću cijenu od α -pinena. Petrokemijske gradivne jedinice koje se koriste za sintezu terpena su sve lako dostupne kao sirovine i stoga nema problema koji se tiču dostupnosti i sigurnosti opskrbe.

4.1.2. Piroliza pinena

Jedan od najstarijih načina komercijalne proizvodnje navedenih pet važnih terpena uključuje pirolizu β -pinena, kao što je prikazano na slici 8. Kada se β -pinen grije na 500 °C, ciklobutanski prsten se otvara retro-2+2 cikloadicijom. Ovo otvaranje prstena je regioselektivno i proizvodi trien, mircen. Dodavanje klorovodika u mircen daje smjesu geranil, neril i linalil klorida, koji se mogu hidrolozirati. Međutim, reakcija s acetatnim anionom je učinkovitija nego sa hidroksidom pa su acetatni esteri obično početni proizvodi u komercijalnoj sintezi. Za razdvajanje različitih produkata koristi se frakcijska destilacija, koja je otežana prisustvom tragova kloriranih nečistoća i izomera formiranih otvaranjem ciklobutanskog prstena u "pogrešnom" smjeru.

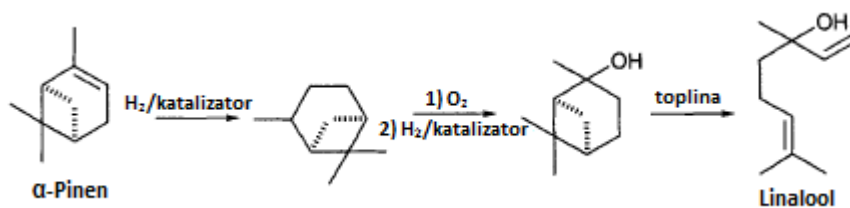


Slika 8. Piroliza β -pinena

Dva glavna nedostatka ovog sintetskog puta su cijena β -pinena i tragovi kloriranih tvari koje se moraju ukloniti iz produkta.

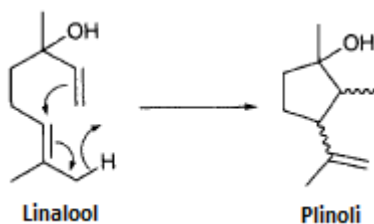
4.1.3. Piroliza pinana

Hidrogeniranjem jeftinijeg α -pinena dobivamo pinan, koji se može oksidirati sa zrakom u radikalnim uvjetima čime se dobije hiperperoksid, koji se zatim reducira do pinan-2-ola. Piroliza ovog alkohola daje linalool, kao što je prikazano na slici 9.



Slika 9. Hidrogeniranje α -pinena; oksidacija i piroliza pinana

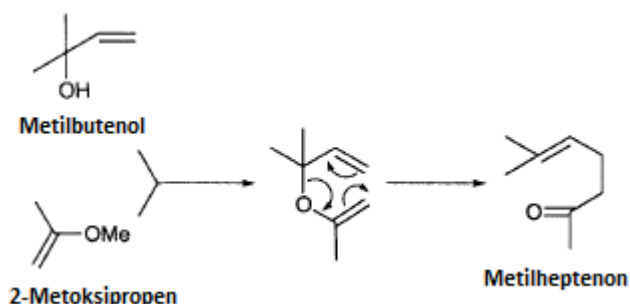
Nedostatak ovog postupka je u jednoj sporednoj reakciji. Linalool nije stabilan u uvjetima pirolize i neke molekule su podvrgnute pericikličkoj reakciji u kojoj nastaje smjesa izomernih alkohola, poznatih kao plinoli. Oni imaju vrelište blisko linaloolu, što otežava odvajanje destilacijom. Piroliza se stoga izvodi prije potpune pretvorbe hiperperoksida u pinan-2-ol kako bi se smanjilo nastajanje plinola. Mehanizam ove pericikličke reakcije i struktura plinola su prikazani na slici 10.



Slika 10. Nastajanje plinola iz linaloola pericikličkom reakcijom

4.1.4. Claisenova pregradnja

2-Metilhept-2-en-6-on, koji se obično jednostavno naziva metilheptenon, je koristan sinton za sintezu terpena. Claisenovom pregradnjom možemo dobiti metilheptenon iz metilbutenona. U tom procesu, kao što je prikazano na slici 11, metilbutenon se obradi sa lako dostupnim 2-metoksipropenom, čime se dobije alil-vinil-eter, koji se zatim podvrgava Claisenovoj pregradnji da se dobije metilheptenon.

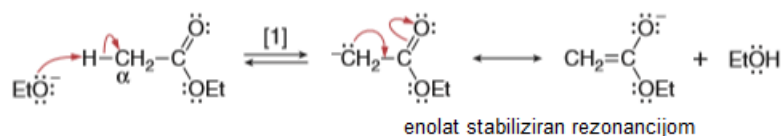


Slika 11. Sinteza metilheptenona Claisenovom pregradnjom

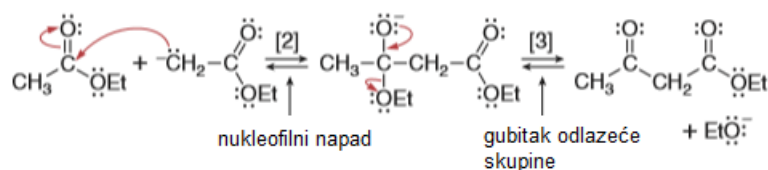
U Claisenovoj reakciji, dvije molekule estera reagiraju jedna s drugom u prisutnosti alkoksidne baze da se dobije β -keto ester. Mehanizam Claisenove reakcije nalikuje mehanizmu aldolne reakcije u tome što uključuje nukleofilnu adiciju enola elektrofilnoj

karbonilnoj skupini. Budući da esteri imaju odlazeću skupinu na karbonilnom ugljiku, dolazi do gubitka odlazeće skupine koja tvori produkt supstitucije, a ne adicije. U Claisenovoj reakciji, enolat je nukleofil koji napada karbonilnu skupinu (slika 12).

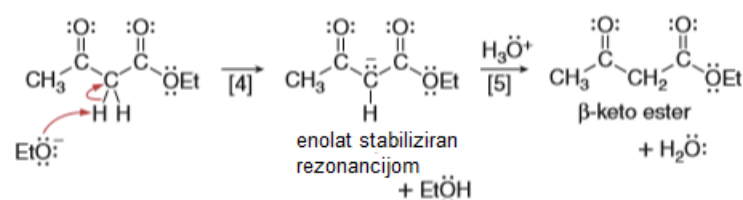
Korak 1: Nastajanje nukleofilnog enolata



Koraci 2-3: Nukleofilna adicija i gubitak odlazeće skupine



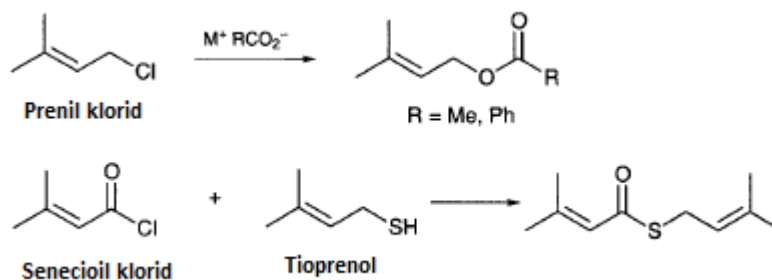
Koraci 4-5: Deprotoniranje i protoniranje



Slika 12. Mehanizam Claisenove reakcije

4.2. Hemiterpeni

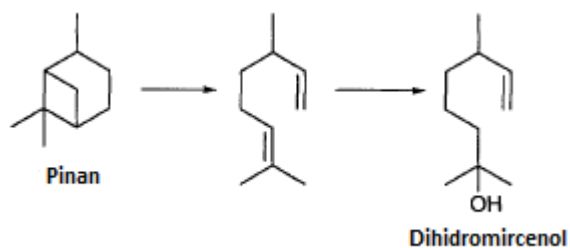
Mali broj hemiterpena se koristi u parfumeriji, od kojih su najvažniji prenil-acetat i prenil-benzoat. Tioesteri, poput ovog prikazanog na slici 13, imaju izuzetno snažne zelene mirise koji podsjećaju na galbanum, u kojem se pojavljuju prirodno. Esteri se obično pripremaju iz prenil-klorida a tioesteri iz odgovarajućeg tiola i kiselinskog klorida.



Slika 13. Dobivanje estera i tioestera koji su značajni za industriju parfema

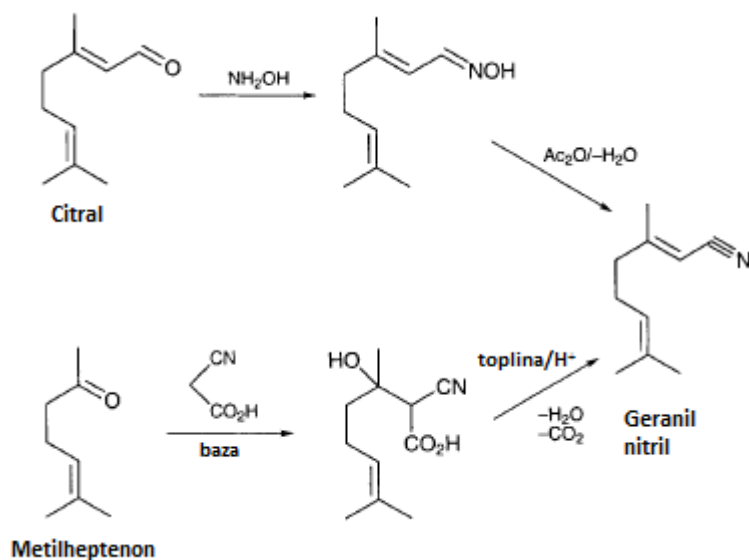
4.3. Aciklički monoterpeni

Alkoholi geraniol-nerol, linalool, citronelol i njihovi esteri su materijali koji se najviše proizvode iz ove skupine. Njihova sinteza je već objašnjena ranije. Kemijska stabilnost ovih tvari je određena njihovim stupnjem nezasićenosti. Kako bi se poboljšala njihova stabilnost, posebno u oksidacijskim medijima kao što su izbjeljivači i deterdženti za pranje rublja, razvijeni su različiti hidrogenirani analozi. U nekima je reducirana jedna dvostruka veza, u drugima su obje. Brojni ugljikovodici iz ove porodice daju uljaste, zelene ili herbalne note eteričnim uljima. Dva ugljikovodika, mircen i dihidromircen (također poznat kao citronelen), zaslužuju da se spomenu kao sirovine za druge mirisne sastojke. Jedan od značajnih je alkohol dihidromircenol, koji ima cvjetno-citrusni miris. Prvi put je predstavljen kao svjež, cvjetni miris za funkcionalne proizvode ali njegov veliki uspjeh u losionu poslije brijanja *Drakkar Noir* je izazvao da se pojavio i na tržištu parfema, obrnuto od uobičajenog trenda s novim sastojcima. Piroliza pinana daje dihidromircen. Hidratacija reaktivnije, trisupstituirane dvostruke veze daje dihidromircenol, kao što je prikazano na slici 14. Izravnu hidrataciju je teško izvesti, stoga se najčešće koristi postupak u dva koraka. Prvi korak uključuje dodatak klorida, sulfata ili acetata i odgovarajućih kiselina, nakon čega slijedi hidroliza kako bi se dobio alkohol.



Slika 14. Sinteza dihiromircenola iz pinana

Citral je ključni mirisni sastojak limunovog ulja i stoga je potencijalno vrlo koristan u parfumeriji. Međutim, nije stabilan u oksidacijskom mediju pa se ne može koristiti u proizvodima koji sadrže izbjeljivač. Kako se miris limuna povezuje sa čistoćom i svježinom, to predstavlja ozbiljan izazov za proizvode za kućanstvo. Jedno od rješenja je da se citral prevede u stabilniji geranil nitril. Nitrili često imaju mirise koji podjećaju na odgovarajući aldehid, ovo je jedan od tih slučajeva. Geranil nitril se može pripraviti iz citrala ili metilheptenona, kao što je prikazano na slici 15.

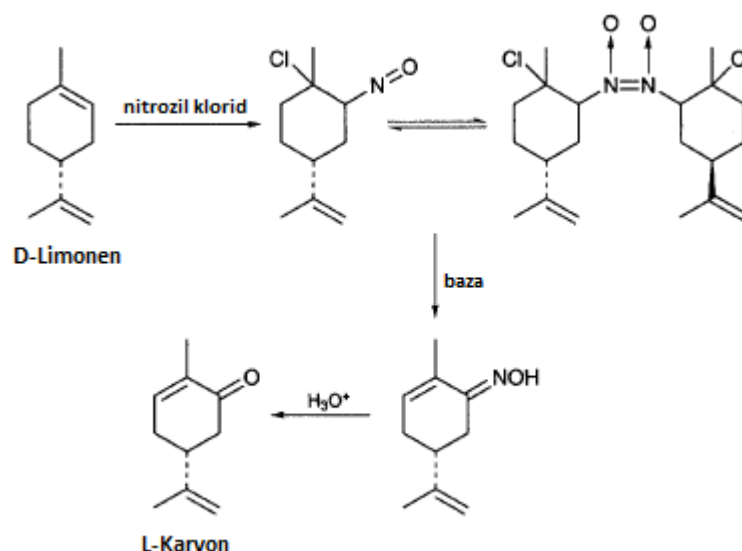


Slika 15. Sinteza geranil nitrila iz citrala i metilheptenona

Postoji nekoliko cikličkih etera koji su od manjeg značaja u mirisima, a dobivaju se od acikličkih monoterpena.

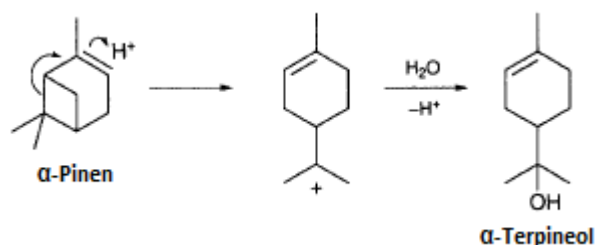
4.4. Ciklički monoterpeni

Tri najvažnija ciklička monoterpena su L-mentol, L-karvon i α -terpineol (uključujući njegove estere). L-mentol se nalazi u brojnim uljima metvice te se ne koristi samo zbog svog karakterističnog mirisa nego, što je još važnije, i zbog svog fiziološkog učinka hlađenja. Kemija mentola je vrlo zanimljiva i značajna, pa će biti objašnjena zasebno. L-karvon je glavna mirisna komponenta ulja klasaste metvice (*spearment*). I ulje i sintetički L-karvon se koriste kao sastojci u aromama mente. Sintetski materijal se dobiva iz D-limonena, koji je glavni sastojak narančinog ulja i stoga je dostupan kao nusproizvod proizvodnje narančastog soka. Kiralnost karvona je ključna za miris jer enantiomer D-karvon ima miris koji podsjeća na kopar ili kim, a ne na metvicu. Stoga je važno da bilo koja sinteza karvona dovodi do enantiomerno čistog produkta. Iz slike 16 se može vidjeti da L-karvon i D-limonen svoju kiralnost duguju atomu ugljika na kojem je izoprenilna skupina vezana za cikloheksenski prsten. Ova strukturalna značajka koristi u sintezi za kontrolu kiralnosti produkta kontroliranjem regioke mije reakcijama koje se odvijaju na suprotnom kraju prstena. Prvi korak uključuje adiciju nitrozil kationa na D-limonen. Kation se može dobiti heterolizom nitrozil klorida, ali se u praksi najčešće dobiva cijepanjem izopropil nitrita pomoću klorovodične kiseline. Nitrozil kation reagira prvenstveno sa endocikličkom dvostrukom vezom D-limonena koja je bogatija elektronima. Također se adira regioselektivno na dvostuku vezu koja ima više supstituenata, kako bi nastao stabilniji tercijarni karbokation. Taj karbokation je okružen kloridnim ionima iz klorovodične kiseline. Početni adukt je plava tekućina koja je u ravnoteži s dimernom bijelom krutinom, kao što je prikazano na slici 16. Obrada ove smjese produkata sa bazom dovodi do eliminacije klorovodika i preslagivanja nitrozilne skupine kako bi se dobio oksim. Stoga je produkt reakcije L-karvon oksim koji se može hidrolizirati da se dobije L-karvon.



Slika 16. Sinteza L-karvona iz D-limonena

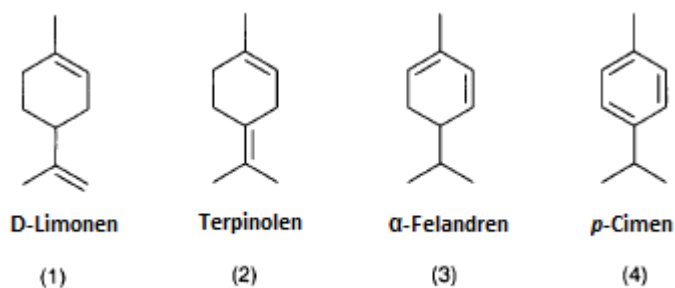
Obrada terpentina sa vodenom otopinom kiseline dovodi do nastajanja α -terpineola. Mehanizam ove reakcije je prikazan na slici 17, gdje se za primjer uzima α -pinen. Može se dogoditi hidratacija manjeg dijela α -terpineola, čime se dobije diol, terpin hidrat, a ravnoteža između produkata ovisi o uvjetima reakcije. Nepročišćena smjesa je poznata kao ulje bora koje je glavni sastojak nekih dezinficijensa.



Slika 17. Sinteza α -terpineola iz terpentina (pinena)

Monociklički monoterpenski ugljikovodici javljaju se u mnogim esencijalnim uljima i njihovim nusproizvodima. Imaju relativno slab miris, iako neki od njih daju suhoću i zelene note uljima koji ih sadrže. Ovo posebno vrijedi za limetu i petitgrain. D-limonen (1) se pojavljuje u citrusnim uljima dok se L-izomer nalazi u boru. Terpinolen (2) je produkt dehidratacije α -terpineola, ima dimasti, drveni miris i nalazi se u jabuci, kuminu, jorgovanu i čajevcu. α -Felandren (3) se pojavljuje u eukaliptusovom ulju. Budući da je ovo 1,3-dien, očito je da je predkursor za Dier-Alderove reakcije i brojni

sastojci se pripremaju iz njega na taj način. Tijekom prerade terpentina i drugih terpenskih izvora, često se mogu pojaviti različite kiselo katalizirane reakcije i oksidacije sa zrakom. *p*-cimen (4) nastaje kao rezultat tih reakcija, budući da je jedna od termodinamički najstabilnijih terpenskih struktura. Pojavljuje se u eteričnim uljima i parfemima, ali njegova glavna namjena je kao termički stabilna tekućina za prijenos topline te kao predkursor za sintezu mošusa.



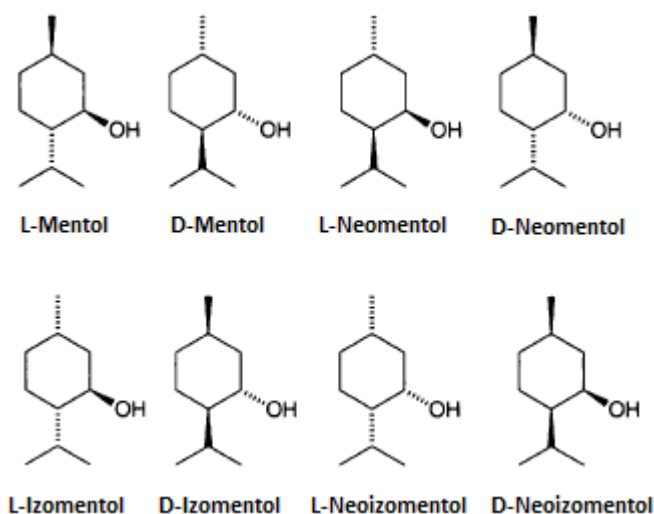
Slika 18. Strukture nekih cikličkih monoterpena

Mnogi oksigenirani monociklički monoterpeni se koriste u industriji aroma i parfema. Neki su izolirani iz prirodnih izvora, a drugi su pripremljeni iz monocikličkih monoterpena, obično pomoću izravnih interkonverzija funkcionalnih skupina.

4.4.1. Mentol

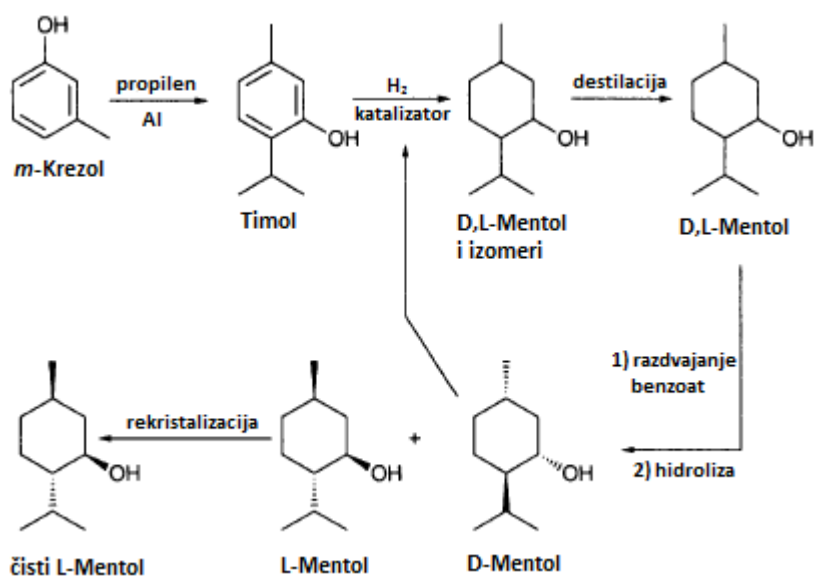
Mentol (1-metil-4-izopropilcikloheksan-3-ol) je monociklički monoterpen koji ima tri asimetrična atoma ugljika, te stoga postoji u osam stereoizomernih oblika, prikazanih na slici 19. L-mentol je natraženiji od svih njih jer stvara fiziološki učinak hlađenja kada se primjeni na kožu ili sluznicu. L-mentol stvara osjećaj hlađenja neovisno o stvarnoj temperaturi tkiva. Zbog toga se koristi u u pastama za zube i drugim proizvodima za oralnu njegu, u bombonima, duhanu, te u nekim kozmetičkim proizvodima. Miris i okus metvice se može postići i u drugim materijalima, ali rashlađujući učinak L-mentola je mnogo veći od bilo kojeg od njegovih izomera i može se usporediti sa samo nekoliko sintetskih spojeva (koji su pronađeni kao rezultat opsežnog istraživanja). Izomerne smjese mentola su manje korisne od čistog L-mentola jer je rashlađujući učinak po

jedinici mase manji. Zbog toga bi sinteza mentola trebala proizvesti čisti izomer da bi bila komercijalno privlačna.



Slika 19. Stereoizomerni oblici mentola

Jedan od načina sinteze je adicija propilena na m-krezol pri čemu nastaje timol, prikazana na slici 20. Hidrogeniranje timola daje smjesu izomera mentola. Obrada bilo kojeg od osam izomera sa bakrovim kromitom (katalizator) koji se koristi za hidrogeniranje timola uzrokuje racemizaciju na istu ravnotežnu smjesu izomera. Ova činjenica se koristi kao prednost u ovom postupku. Produkt hidrogenacije je optički inaktivan, sastoji se od jednakih količina D- i L-izomera svakog od četiri konformacijska izomera. Na atmosferskom tlaku D,L-mentol vrije na 216.5 °C, D,L-neomentol na 212 °C, D,L-izomentol na 218 °C i D,L-neoizomentol na 214.6 °C, što znači da se parovi diastereomera se mogu razdvojiti destilacijom kroz kolonu visoke učinkovitosti i D,L-mentola se može izdvojiti iz smjese. Ova smjesa se razdvaja frakcijskom rekristalizacijom benzoatnog estera i zatim saponifikacijom. Rekristalizacija željenog izomera daje čisti L-mentol i svih ostalih sedam izomera se mogu vratiti u fazu hidrogeniranja sa svježim timolom, gdje se vraćaju u ravnotežnu smjesu kako se timol hidrogenira. Budući da su m-krezol i propilen jeftine sirovine, mentol proizveden ovim postupkom ima niski trošak za sirovine. Međutim, recikliranje u fazama hidrogeniranja, esterifikacije i hidrolize te kristalizacije troši vrijeme, rad i energiju, tako da se niska cijena sirovina nadoknađuje relativno visokim troškovima postupka.

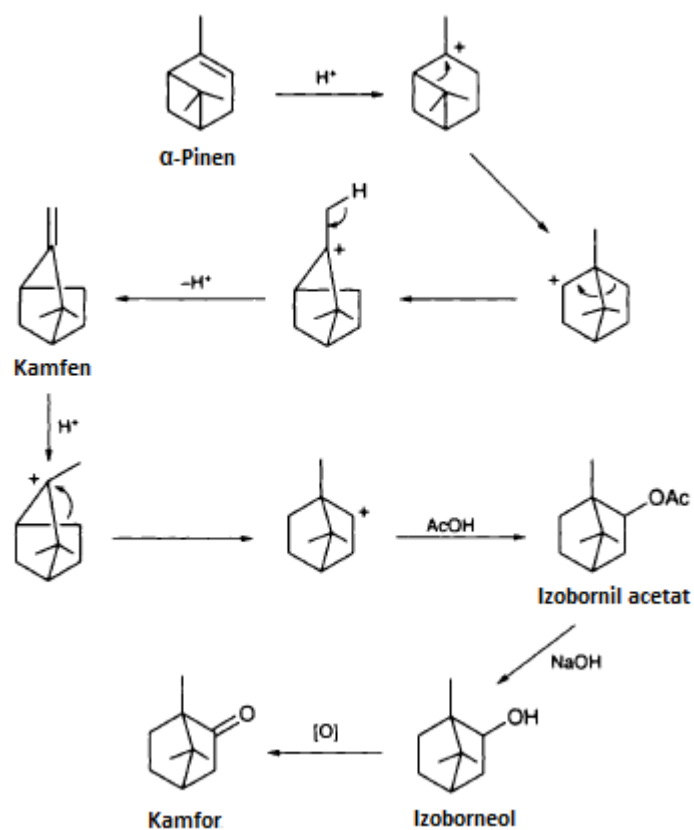


Slika 20. Sinteza L-mentola iz *m*-krezola

4.5. Biciklički monoterpeni

Kamfen se može dobiti iz α -pinena kiselo kataliziranom pregradnjom. Detalji mehanizma su prikazani na slici 21. Kiselo katalizirana adicija octene kiseline na kamfen daje izobornil acetat; prvi karbokation nastao u ovoj pretvorbi je identičan onome iz kojeg je nastao kamfen. U pretvorbi α -pinena u kamfen nema prisutnog dobrog nukleofila pa onda kation uklanja proton. U drugoj reakciji, prisutnost octene kiseline omogućuje kationu da bude zarobljen kao acetat. U takvim karbokationskim pregradnjama, ishod reakcije obično određuje delikatan balans steričkih i termodinamičkih čimbenika te priroda drugih vrsta prisutnih u mediju. Hidroliza izobornil acetata daje izoborneol, koji se može oksidirati da se dobije kamfor.

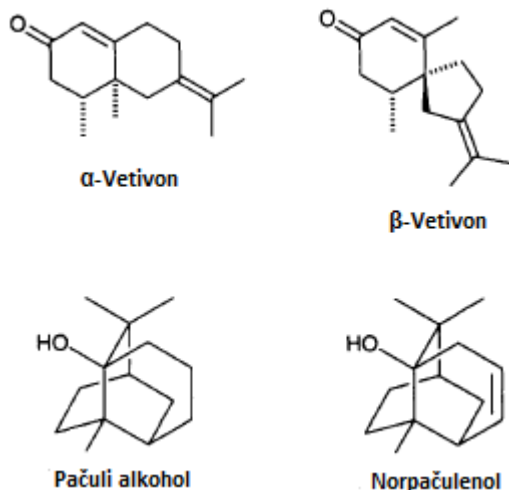
Kamfor se također može izolirati iz drveta kamforovca, čiji je glavni hlapljivi sastojak. Sintetički materijal je obično jeftiniji. Kamfor, izoborneol i izobornil acetat se koriste zbog svojih drvenih mirisa.



Slika 21. Sinteza kamfora, izoborneola i izobornil acetata iz kamfena, dobivenog iz α -pinena

4.6. Seskviterpeni

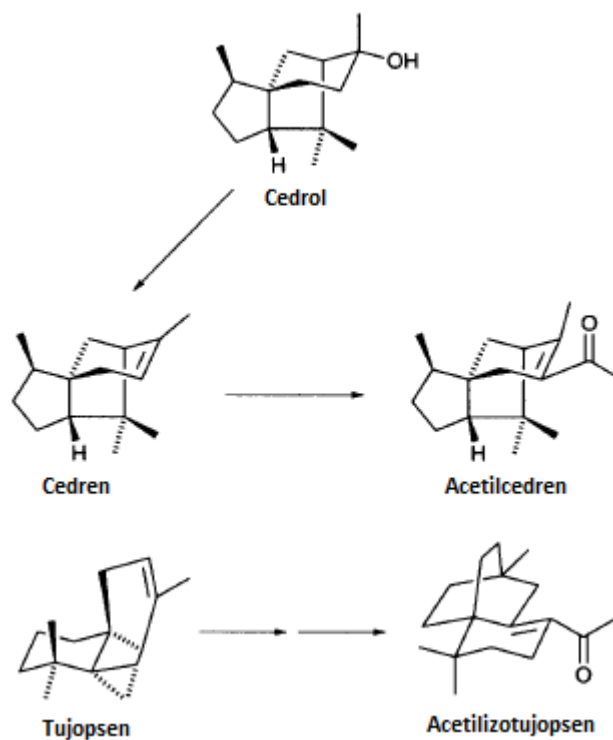
Seskviterpeni važni za mirise uglavnom imaju kompleksne cikličke strukture. Problem eliminacije alkohola za proizvodnju olefina je još izraženiji kod seskviterpena nego kod monoterpena zbog njihovih visokih vrelišta, koja zahtijevaju žešće uvjete za destilaciju. Seskviterpeni odgovorni za mirise ulja vetivera i pačulija imaju složene strukture (slika 22), koje se mogu postići jedino dugotrajnim i neekonomičnim sintezama.



Slika 22. Strukture nekih seskviterpena, odgovornih za mirise vetivera i pačulija

4.6.1. Cedar

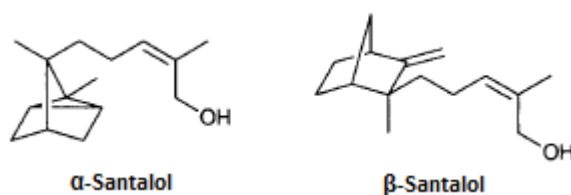
Dvije osnovne vrste cedrovog ulja se koriste u parfumeriji. Prva je ekstrahirana iz stabala roda *Juniperus*. Ova ulja su poznata kao engleska, tekasaška ili kineska cedrovina i njihove komponente su izvedene iz seskviterpenskih spojeva, cedrana i tujopsena. Atlantska i himalajska cedrovina su dobivene iz stabala roda *Cedrus* i njihovi terpeni su uglavnom iz skupine bisabolena. Derivati cedrana i tujopsena se mnogo više koriste od bisabolena. Glavne komponente cedrovog ulja su cedrol, cedren i tujopsen te brojni parfemski sastojci dobiveni pomoću njih, od kojih su najvažniji acilirani spojevi koji imaju mnogo jači miris cedra nego prirodno ulje. Acetilacija se može provesti pomoću acetil klorida ili koristeći Brønstedovu kiselinu kao što je anhidrid octene i polifosforne kiseline, sumporna kiselina ili acetanhidrid. Cedrol se može ukloniti prije acetilacije ili se ostavi da dehidrira u reakcijskim uvjetima kako bi se dobio cedren, pa je glavna komponenta u produktu acilcedren. Međutim, glavni sastojak koji doprinosi mirisu složene smjese reakcijskog produkta je keton nastao acilacijom tujopsena. Ove reakcije su prikazane na slici 23.



Slika 23. Glavne komponente cedrovog ulja i njihovi derivati

4.6.2. Sandalovo drvo

Sandalovo ulje se dobiva destilacijom parazitskog drveta indijskog sandala (*Santalum album*). Glavne komponente ulja su α -santalol i β -santalol (slika 24).

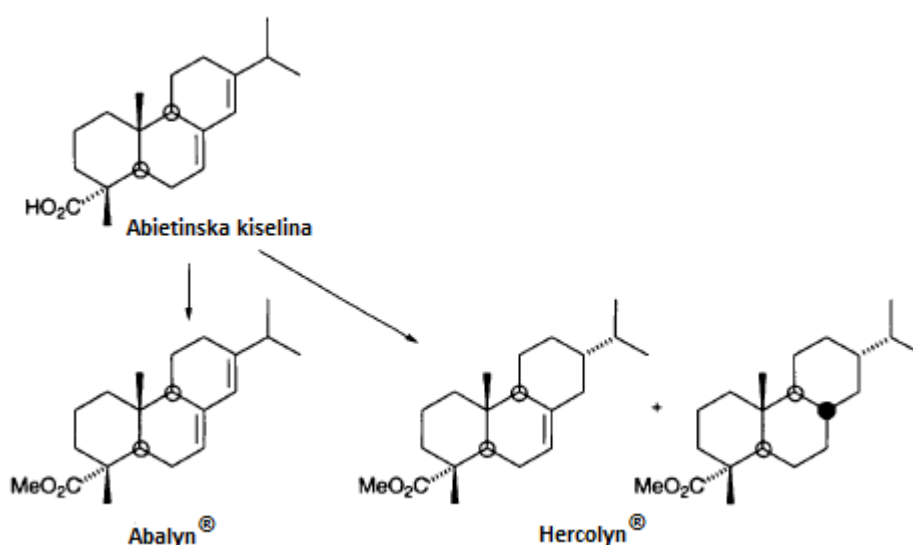


Slika 24. Glavne komponente sandalovog ulja

Uspješno su sintetizirane ove i slične kemikalije, ali one ne mogu ekonomski konkurirati samom ulju. Sintetička sandalovina se dijeli na dvije glavne skupine, tzv. terpenofenole i derivate aldehida α -kamfolenske kiseline.

4.7. Diterpeni

Diterpeni imaju, prema definiciji, 20 atoma ugljika u svojoj strukturi. To znači da je vrlo malo njih dovoljno hlapljivo da posjeduju miris. U parfumeriji se koristi samo nekoliko njih iako ni oni nemaju miris. Koriste se kao otapala, a s obzirom na njihovu hidrofobnost i slabu hlapljivost, ta otapala također imaju svojstva fiksativa. Abietinska kiselina je glavni sastojak talovog ulja, ostatka od destilacije terpentina. Esterifikacijom i hidrogeniranjem se proizvode dva otapala, kao što je prikazano na slici 25.



Slika 25. Abietinska kiselina i otapala koja se dobivaju iz nje

5. Sigurnost i toksikologija parfema

Koliko potrošači, pa čak i oni oprezniji, razmišljaju o sigurnosti parfema, losiona poslije brijanja i sličnih proizvoda prije nego što ih kupe? Vjerojatno su daleko više zainteresirani da proizvod miriše dobro na njihovoj koži i da upotpunjava njihov stil, odnosno osobni izričaj. Međutim, to ne znači da potrošači svjesno ne razmišljaju o sigurnosti parfema pri odabiru. Njihovo povjerenje dolazi iz duge povijesti sigurnog korištenja parfema, što je rezultat značajnog napora da proizvodi parfemske industrije budu neškodljivi za zdravlje. Industrija parfema je zapravo "samoregulirajuća" jer ne postoji zakon, osim onoga o zaštiti potrošača, koji regulira sastav ili korištenje parfema.

Zbog tog nedostatka propisa koji se odnosi na sastojke korištene u parfemima ili o sigurnosti parfema u potrošačkim proizvodima, potrošači su se mogli izložiti neprihvatljivom riziku koji bi doveo do intervencije državnih vlasti u industriju. Kako bi se izbjegli takvi problemi, industrija parfema je odlučila osnovati samoregulatorni sustav koji uključuje dvije glavne međunarodne organizacije: RIFM (*Research Institute for Fragrance Materials*) i IFRA (*International Fragrance Association*). Osnovni testovi koje provodi RIFM uključuju akutnu oralnu toksičnost, akutnu dermalnu toksičnost ako je oralna toksičnost značajna, iritacija kože i preosjetljivost te fototoksičnost ako materijal apsorbira u UV području. Ako je potrebno provode se dodatna istraživanja koja ispituju subkroničnu toksičnost (simptomi unutar 30-90 dana), apsorpciju tvari kroz kožu i njegovu metaboličku sudbinu. IFRA i RIFM prikupljaju podatke o izloženosti potrošača određenim sastojcima. To osigurava da podaci ispitivanja budu relevantni za situaciju na tržištu i pruža smjernice za buduća istraživanja. Strogi propisi koje primjenjuje IFRA štite ne samo potrošače, nego i zdravlje zaposlenih u industriji, čija je izloženost širokom rasponu kemikalija daleko veća nego kod potrošača. Budući da industrija parfema ne koristi otrovne, kancerogene ili nagrizajuće tvari, zašto se primjenjuju ograničenja na pojedinim sastojcima? Najčešći uzrok takvih ograničenja je sposobnost nekih tvari da budu kožni senzitivatori (pojačavaju preosjetljivost). Za razliku od iritacije kože, koja obično nestaje ubrzo nakon što je iritans uklonjen, preosjetljivost kože uključuje aktivaciju imunološkog sustava i reakcije mogu trajati mnogo duže nakon početnog izlaganja i mogu postati ozbiljnije pri slijedećem kontaktu. Sastojci se preventivno testiraju na čovjeku epikutanim alergološkim testom, koncentracije deset puta veće od koje bi potrošači bili izloženi. Ako se ovaj test pokaže negativnim, daljnje mjere se više ne poduzimaju, a ako se pokažu znakovi preosjetljivosti sastojak se može zabraniti ili se može ograničiti količina koja se smije koristiti. Sigurnost bilo kojeg materijala se ne može izmjeriti izravno ali se može napraviti procjena rizika. Iz nedavnog trenda u označavanju proizvoda i oglašavanju u kojem se prirodnost ističe kao vrlina, moglo bi se zaključiti da su prirodni materijali sigurniji od sintetičkih. Taj zaključak je očito pogrešan jer je IFRA zabranila ili ograničila mnoge prirodne sastojke. Brojne prirodne tvari su otrovne i nisu sigurne za potrošače. Prirodni parfemi nisu sigurniji od onih koji su napravljeni od sintetičkih sastojaka i zato koncept prirodnosti nije promoviran u industriji parfema. Moglo bi se reći da su sintetički materijali sigurniji od prirodnih jer su proizvedeni s vrlo egzaktnim standardima kvalitete, dok kvaliteta mnogih eteričnih ulja uvelike varira.

Zaključak

Kemija parfema je uzbudljivo i izazovno područje u kojem se prakticiraju znanstvene, umjetničke i komercijalne sposobnosti na najvišoj razini. Industrija parfema uključuje vrlo širok spektar kemijskih procesa i često se mora nositi s kompleksnim smjesama strukturno složenih materijala. Proizvodi moraju biti proizvedeni po niskim troškovima i uz minimalan utjecaj na okoliš. Manje zastupljene komponente mogu imati veliku ulogu u određivanju mirisa u cjelini, zbog čega kontrola kvalitete procesa zahtijeva veliku stručnost. Mehanizam percepcije mirisa je još uvijek slabo istražen u kemijskom smislu. Promjenjivo tržište robe široke potrošnje zahtijeva stalnu opskrbu novim mirisnim sastojcima, čije početne testove može provesti kemičar. Najviše zastupljeni mirisni sastojci su terpeni ili spojevi dobiveni iz terpena. Hoće li terpen imati miris i koliko će on biti intezivan, ovisi o njegovoj hlapljivosti, odnosno tlaku para. Veća hlapljivost znači intezivniji miris, ali manje hlapljivi terpeni su postojaniji pa se koriste kao fiksatori mirisa. Neki terpeni su prirodnog podrijetla, kao glavni mirisni sastojci eteričnih ulja, a neki se dobivaju sintetski. Ekonomski faktor je najčešće presudan u tome hoće li se koristiti prirodni ili sintetički materijal. Zahvaljujući niskim troškovima proizvodnje terpena i drugih mirisnih sastojaka, parfemi su postali dostupni svima, kao i proizvodi u kojima se koriste parfemi. Zahvaljujući strogim propisima i stalnom ispitivanju parfemskih sastojaka, pa tako i terpena, korištenje parfema ne predstavlja veliki rizik za potrošača.

Literatura

[1] David Pybus, Charles Sell – The Chemistry of Fragrances, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.

[2] Janice G. Smith – Organic Chemistry, Third edition, McGraw-Hill, New York, 2011.

[3] <http://www.plantagea.hr/aromaterapija/etericna-ulja/dobivanje-mirisnih-ekstrakata-2/> (20.7.2016.)